LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXe. — Ire PARTIE

SOIXANTE-QUATRIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

CINQUANTIÈME ANNÉE

64

1906

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTE-QUATRIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1906

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXe — Ire PARTIE

Livraison 769 JANVIER Année 1906

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA GERMINATION DES GRAINS

Par **M. J. Effront.**

Dans le travail de distillerie de grains, ainsi que dans la fabrication du maltose, la teneur du malt en amylase joue un rôle excessivement important. Dans ces deux industries on a intérêt à employer le moins de malt possible tout en cherchant à produire des saccharifications très profondes.

Dans l'industrie du maltose, le manque de diastase rend la filtration du moût très difficile et ne permet point d'aboutir à des sirops riches en sucre. D'ailleurs, même pour les sirops dextrinés, l'emploi d'un bon malt est indispensable, pour éviter des troubles dans le travail et assurer la bonne conservation du produit.

Dans la distillerie, de la teneur du malt en amylase dépend toute la marche du travail. Le rapport $\frac{\text{maltose}}{\text{dextrines}}$, dans les conditions de la pratique, ne peut pas dépasser $\frac{4}{1}$ et les 20 % de dextrines restant après la saccharification principale, doivent subir une saccharification secondaire qui se poursuit pendant toute la durée de la fermentation grâce à l'amylase introduite par le malt. La saccharification secondaire joue aussi un rôle important au point de vue de la liquéfaction de l'amidon qui n'est jamais complète après la cuisson ni après la saccharification principale.

L'industrie du maltose, ainsi que la distillerie, ne peuvent employer avec succès le malt de brasserie. En brasserie on cherche à obtenir un produit riche en extrait, tandis que pour ces deux autres industries, le point essentiel est la teneur du malt en substance active.

En présence de ces faits, nous devons nous poser la question : Quelles sont les conditions dans lesquelles on obtient le malt le plus riche en amylase ?

L'étude de ce problème forme le sujet du présent travail.

Nous allons examiner d'abord le développement graduel et comparatif des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant pendant la germination normale ; nous nous occuperons ensuite de l'influence des conditions chimiques et physiques du milieu sur la germination,

CHAPITRE I

§ I. — *Sur le développement graduel des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant au cours de la germination des grains.*

On admet généralement que le pouvoir diastasique du malt croît avec la durée de la germination. L'essai que nous avons fait, en 1890, en vue de la fabrication du maltose, nous a conduit à l'emploi dans cette industrie d'un malt vert à plumule très longue et ayant une durée de maltage de 13-14 jours.

Dans l'industrie des fermentations, l'emploi du malt à plumule développée est d'une date beaucoup plus récente. La durée de germination était de 6-8 jours et on admettait dans la pratique qu'aussitôt que le germe atteignait les 3/4 de la longueur du grain, le malt contenait son maximum de diastase.

Grâce aux travaux de Hayduck cette manière de voir est actuellement presque abandonnée ;

on malte beaucoup plus longtemps qu'autrefois et on emploie couramment un malt à longue plumule. Il faut toutefois remarquer que tous les essais faits dans cette voie sont seuls basés sur le pouvoir saccharifiant du malt et que le pouvoir liquéfiant était complètement négligé.

Dans l'expérience que nous avons entreprise, nous nous sommes appliqués à combler cette lacune et nous avons tenu à voir le rapport qui existe entre les deux propriétés diastasiques du malt.

L'essai de germination a été fait avec une orge de Russie très légère ayant un pouvoir de germination de 100, c'est-à-dire ne donnant pas de grains manquants. Dans 10 grammes d'orge il y avait 288 grains. Ls germination était conduite entre 12° et 14° C. et on arrosait fréquemment. Pour l'essai du pouvoir diastasique on prélevait toujours 144 grains correspondant à 5 grammes d'orge primitive.

TABLEAU I

MARCHE DU DÉVELOPPEMENT DES POUVOIRS DIASTASIQUES

Numéros des expériences	Durée de la germination	Pouvoir saccharifiant (centigrammes)	Pouvoir liquéfiant (centigrammes)	Longueur de la partie des plumules sortant du grain
1	6 jours	106	666	1/4 longueur du grain
2	8 jours	118	1000	1/4 longueur du grain
3	10 jours	167	1140	1/4 longueur du graiu
4	11 jours	170	1600	3/4 longueur du grain
5	12 jours	140	1760	
6	14 jours	138	1800	1 longueur
7	16 jours	180	1800	
8	18 jours	210	2000	
9	20 jours	220	2280	
10	22 jours	225	2760	
11	23 jours	250	3200	2 longueurs
12	24 jours	240	3200	
13	25 jours	230	3600	3 longueurs
14	27 jours	210	4000	
15	29 jours	215	4000	
16	30 jours	218	4000	

Le pouvoir saccharifiant se trouve exprimé par la quantité de maltose formé par la diastase provenant d'un gramme d'orge. Le pouvoir liquéfiant est traduit par la quantité d'amidon liquéfié par 1 gramme d'orge (1).

(1) Pour la détermination des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant nous avons employé la méthode décrite dans notre traité sur *Les enzymes* (Gauthier-Villars, Paris). Nous avons toutefois apporté une légère modification en exprimant le pouvoir diastasique en grammes de matière. Pour chaque analyse on a employé 144 grains de malt, correspondant à 5 grammes d'orge. Les grains broyés ont été dilués dans 100 centimètres cubes d'eau et on a saccharifié pendant 1 heure à 60° C. Avec l'infusion filtrée on déterminait les pouvoirs saccharifiant et liquéfiant.

Pour le *pouvoir saccharifiant*, on emploie 100 centimètres cubes d'amidon soluble à 1 $^{0}/_{0}$, 2,5 c. c. d'infusion et 57,5 c. c. d'eau. Saccharification, 1 heure à 60° C.

Dans l'essai n° 1 on a trouvé, dans les 150 centimètres cubes de liquide, 133 milligrammes de maltose. Comme 2,5 c. c. d'infusion correspondent à 125 milligrammes d'orge, il s'ensuit que 1 gramme d'orge a fourni 106 centigrammes de maltose.

Le *pouvoir liquéfiant* est déterminé sur 2 grammes d'amidon de riz. Dans l'essai n° 1 on a employé 6 centimètres cubes d'infusion, soit 0,3 d'orge. Une partie d'orge a liquéfié par conséquent 6,66 d'amidon.

Dans la marche du développement du *pouvoir saccharifiant* on remarque quatre périodes très distinctes :

a) Dans la première phase (expériences 1 à 4, cf. tableau), la proportion de substance active croît très rapidement et de 106 centigrammes nous arrivons en quelques jours à 170 ;

b) A cette période active succède une dégradation qui se maintient pendant 2 jours (expériences 5 et 6). Le pouvoir saccharifiant, après 14 jours, est retombé à 138 ;

c) Dans la troisième période (7-11) le pouvoir saccharifiant augmente de nouveau et arrive au maximum de 250 ;

d) Dans la dernière phase (11-16) nous assistons à une dégradation lente mais persistante.

Si nous observons la marche du *pouvoir liquéfiant*, nous constatons une régularité beaucoup plus prononcée. Ici, l'accroissement est graduel, sans rechute, et nous arrivons à un maximum stable.

Il y a aussi à remarquer que les développements maximums du pouvoir saccharifiant et du pouvoir liquéfiant ne se produisent pas au même moment : aussi le pouvoir liquéfiant atteint son maximum après 27 jours, tandis que le pouvoir saccharifiant maximum est constaté après 23 jours. Il s'ensuit que lorsque le pouvoir liquéfiant est complètement développé, le pouvoir saccharifiant est déjà en pleine dégradation.

La rubrique « longueur des plumules » nous apprend que quand la partie de la plumule émergeant du grain atteint 2 fois la longueur de ce dernier, le pouvoir saccharifiant est arrivé à son maximum, tandis qu'il faut une plumule externe ayant 3 à 4 fois la longueur du grain pour obtenir le pouvoir liquéfiant maximum.

La dégradation du pouvoir saccharifiant, qu'on observe pendant la germination, a amené l'opinion, chez le malteur, que le malt doit être pris aussitôt que cette dégradation est constatée. Cette manière de voir est erronée : 1° parce que l'affaiblissement n'est pas définitif et peut être suivi d'un accroissement très sensible ; 2° parce que rien n'autorise à juger un malt rien que par son pouvoir saccharifiant.

§ II. — *Action de la lumière directe sur les grains en germination.*

On admet généralement que la lumière directe agit défavorablement sur la germination et notamment qu'elle détruit la diastase. Afin de vérifier cette opinion, nous suivrons à la fois son influence sur le pouvoir saccharifiant et le pouvoir liquéfiant.

Pour ces expériences, on a pris de l'orge ayant déjà 15 jours de germination. On arrosait fréquemment le malt qu'on exposait en pleine lumière. On a suivi l'effet obtenu, pendant 15 jours.

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR LA DIASTASE

Temps	P. S.	P. L.	Longueur et aspect des plumules
Au début	175	2 000	1 longueur blanche
Après 2 jours	160	2 500	1 1/2 » verdâtre
» 4 »	150	2 700	» verte
» 6 »	145	3 000	4 longueurs feuilles vertes
» 8 »	145	3 500	
» 10 »	140	4 200	4-6 longueurs feuilles vertes
» 12 »	138	4 000	
» 15 »	130	4 000	
» 17 »	130	4 000	
» 20 »	125	4 000	

On voit que la marche de la germination au soleil diffère sensiblement de celle produite à l'ombre.

Avec l'apparition de la chloryphille le développement du pouvoir saccharifiant est arrêté et on arrive en quelque temps à une dégradation très sensible. Mais cette action se manifeste exclusivement sur le pouvoir saccharifiant. Le pouvoir liquéfiant, au contraire, se développe normalement et on arrive à un maximum stable.

§ III. — *Distribution de la diastase dans différentes parties de grains germés.*

Quand la plumule a acquis un développement de 2-3 fois la longueur du grain, le germe se sépare aisément du grain, de sorte qu'on peut suivre facilement la localisation de la diastase dans les différentes parties du grain.

Voici comment nous avons procédé dans ces essais :

On a déterminé d'abord sur 150 grains le pouvoir saccharifiant et le pouvoir liquéfiant.

La même analyse a été faite ensuite sur 150 grains dépourvus mécaniquement de germes et de radicelles.

Pour contrôle, on a aussi déterminé le pouvoir diastasique de 150 germes et des radicelles provenant de 150 grains.

TABLEAU III

RÉPARTITION DE LA DIASTASE DANS LE MALT

Désignation	Poids	P. S.	P. L.
150 grains d'orge maltés	10 grammes	245	3 600
150 grains sans germes ni plumules	5,5 »	160	3 100
150 germes	4,9 »	31	0
150 touffes de radicelles	0,2 »	10	0

Nous remarquons que dans le grain débarrassé des radicelles et de la plumule, le pouvoir saccharifiant est sensiblement diminué. De 245 qu'il était dans le malt intact, le pouvoir saccharifiant est tombé à 160 dans le grain ainsi mutilé. Quant au pouvoir liquéfiant, il présente une diminution beaucoup moindre. De 3 600 il n'est descendu qu'à 3 100.

La détermination de la diastase dans différentes parties du grain a été faite aussi comparativement sur le même poids de substance, il est à remarquer que le malt employé pour cet essai était d'une qualité différente de celui de l'essai précédent.

TABLEAU IV

RÉPARTITION DE LA DIASTASE DANS LE MALT

Désignation	P. S.	P. L.
10 grammes malt	230	2 800
10 grammes radicelles	65	0
10 plumules	42	0

Il en résulte que la diastase reste adhérente à l'albumen et que la migration vers les racines et les feuilles est pour ainsi dire insignifiante.

§ IV. — *Sur la valeur relative du pouvoir saccharifiant et du pouvoir liquéfiant.*

Des essais que nous venons de citer dans les précédents paragraphes, il résulte que la lumière directe influence différemment les deux pouvoirs du malt. Il en résulte aussi qu'au moment où le pouvoir liquéfiant a atteint son maximum, le pouvoir saccharifiant est déjà fortement dégradé. Nous arrivons donc à la conclusion que deux malts se distinguent toujours l'un de l'autre par le développement prépondérant de l'une des deux propriétés diastasiques et qu'il est difficile, pour ne pas dire impossible, d'arriver à la fois aux deux maxima.

La question se pose, de savoir laquelle des deux propriétés reflète le mieux la valeur de la diastase, et dans l'application pratique, quelle est la plus importante ?

Dans nos recherches antérieures (1), il a été démontré que le pouvoir saccharifiant de l'amylase se trouve influencé à haut degré par les conditions chimiques du milieu, et la variation du pouvoir saccharifiant pendant la germination doit être attribuée à l'influence des produits d'hydratation des matières albuminoïdes produits dans le grain au cours de la germination.

Cette variation, constatée aux différentes phases du maltage, peut s'expliquer soit par l'apparition soit par la disparition de substances favorisant l'action diastasique. Dsns les deux hypothèses, l'analyse du pouvoir saccharifiant ne reflète point la teneur réelle du malt en substances actives, vu que l'action de substances étrangères sur le pouvoir saccharifiant se confond avec celle de l'amylase, tout en s'en différenciant sur quelques points essentiels : l'amylase peut produire des saccharifications très profondes de l'amidon, les substances étrangères jouent seulement un rôle actif dans les premières phases de la saccharification, leur action est très peu profonde, car elle s'arrête complètement dès que 66 % de l'amidon ont été saccharifiés.

La confusion entre l'action provenant de l'amylase elle-même et celle de l'amylase influencée par des substances étrangères est malheureusement trop difficile à éviter. Pour déterminer le pouvoir saccharifiant on est forcé de se placer dans des conditions où il y a proportionnalité entre la quantité de substance active et le poids de sucre formé, conditions qui sont précisément favorables à l'intervention des substances étrangères.

(1) « Sur les conditions chimiques de l'action de la diastase. » *C. R.*, **1892**, p. 1524.
« Action des acides amides sur l'amylase ». *Bul. s. chim.*, Paris, **1904**, p. 847.

Pour éviter ces difficultés, pour arriver à une appréciation plus exacte de la valeur du pouvoir saccharifiant et du pouvoir liquéfiant, nous sommes amenés à chercher à produire avec le malt des saccharifications très profondes. Dans ces conditions, les substances étrangères n'interviennent plus et on obtient des résultats reflétant la valeur réelle de la substance active.

Dans une série de flacons contenant du moût de grains cuits sous pression, on ajoute une quantité déterminée de malt, on saccharifie, refroidit, ajoute la levure et laisse fermenter.

Le rendement en alcool nous indique dans ces conditions la quantité de malt strictement nécessaire pour une saccharification profonde. En répétant les mêmes essais avec différents malts, préalablement analysés au point de vue des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant, on arrive à des données précieuses pour l'évaluation des valeurs de leurs deux pouvoirs diastasiques.

Voici quelques détails sur ces expériences :

2 kilogrammes de maïs moulu sont cuits avec 4 litres d'eau à 3 kilogrammes de pression pendant 2 heures. On amène ensuite le volume à 4 litres. De ce moût, on prélève une série d'échantillons de 400 centimètres cubes qu'on dispose dans des flacons. On refroidit à 60° C., ajoute une quantité déterminée de malt, on saccharifie une heure, refroidit à 30° C., ajoute 0,04 gr. de fluorure d'ammonium AmFl et 5 grammes de levure (acclimatée aux fluorures) dans chaque flacon, et laisse fermenter 5 jours à 30° C.

TABLEAU V

SUR LA VALEUR D'UN MALT D'APRÈS LES POUVOIRS SACCHARIFIANT ET LIQUÉFIANT

(Série A)

Numéros	Quantité de moût	Quantité de malt	P. S.	P. L.	Alcool °/₀ du liquide
1	400 cent. cubes	5 grammes	250	3 200	8,9
2	—	6 »	—	—	9,3
3	—	7 »	—	—	9,45
4	—	8 »	—	—	9,5

(Série B)

Numéros	Quantité de moût	Quantité de malt	P. S.	P. L.	Alcool °/₀ du liquide
1	400 cent. cubes	4 grammes	200	4000	9,3
2	»	5 »	—	—	9,4
3	»	5 1/2 »	—	—	9,45
4	»	7 »	—	—	9,5

(Série C)

Numéros	Quantité de moût	Quantité de malt	P. S.	P. L.	Alcool °/₀ du liquide
1	400 cent. cubes	4 grammes	170	3 800	9,3
2	»	5 »	—	—	9,4
3	»	6 »	—	—	9,45
4	»	7 »	—	—	9,45

Dans ces trois séries d'essais nous avons employé 3 types différents de malts.

Dans la série A, le malt a un pouvoir saccharifiant maximum 250 ; le pouvoir liquéfiant est 3 200.

Dans la série C, le pouvoir saccharifiant est seulement 170, tandis que le pouvoir liquéfiant est 3 800.

Pour arriver au même rendement en alcool, on a employé 5,5 gr. de malt, série B, et 7 grammes de la série A.

5,5 parties de malt dont. . . . . P. L. = 4 000

ont donné les mêmes résultats que :

6 parties de malt dont. . . . . P. L. = 3 800
7 » . . . . P. L. = 3 200

Les saccharifications produites par les différents malts ne correspondent pas aux pouvoirs saccharifiants, tandis que leurs pouvoirs liquéfiants en reflètent très clairement les valeurs diastasiques :

CHAPITRE II

INFLUENCE DES AGENTS CHIMIQUES SUR LA GERMINATION

Après avoir étudié la marche du développement des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant dans les conditions normales, et l'influence de certaines conditions physiques, nous nous appliquerons à présent à l'étude de celle des agents chimiques.

Cette étude comporte l'action des phosphates, des nitrates, des sels ammoniacaux, des peptones, des antiseptiques, des oxydants et tout particulièrement des hypochlorites.

Dans tous ces essais on a suivi la même marche. La substance chimique à essayer a été ajoutée à l'eau de trempage et chaque série d'expériences fut accompagnée de deux témoins sans addition de substance chimique. Les analyses ont été faites après 15 jours de maltage.

§ I. — *Influence de la réaction du milieu sur la germination.*

TABLEAU VI

Nos des expériences	Acide lactique par litre, en grammes	Soude normale par litre en c. c.	Eau de chaux	P. S.	P. L.	Remarques
1	0			198	660	
2	0			198	660	
3	0,45			198	—	
4	0,9			215	800	
5	2,2			230	1 000	Les grains commencent à germer avec grand retard.
6		0		159	720	
7		1		144	570	
8		5		106	500	
9		25		98	450	Germination retardée.
10		100		—	—	4 jours de retard, puis seulement 20 % de grains germent. Pas de radicelles
11			0	227	880	
12			saturation 1/4	212	880	
13			» 1/2	190	800	
14			saturation	167	750	

On voit que la soude caustique agit très défavorablement sur la germination. Déjà 1 centimètre cube de soude normale par litre d'eau de trempe, retarde notablement le développement de l'amylase. Avec 100 centimètres cubes par litre, il y a un retard de 4 jours pendant lesquels la germination ne se déclare pas. Ensuite commence une faible germination et si on abandonne le grain pendant 20 jours, environ 20 % de grains seulement ont germé. Il est curieux de constater alors que seule la plumule s'est développée, tandis que les radicelles sont à peine perceptibles. L'analyse de ce dernier malt a donné comme pouvoir saccharifiant 150, pouvoir liquéfiant 1 = 330.

L'eau de chaux est beaucoup moins nuisible. Toutefois elle amène une dégradation du pouvoir diastasique et son emploi dans la malterie ne se trouve nullement justifié, surtout quand il s'agit de préparer un malt riche en amylase.

§ II. — *Influence des phosphates.*

TABLEAU VII

Numéros des expériences	Na^3PO^4 Centigrammes par litre	Na^2HPO^4 Centigrammes par litre	NaH^2PO^4 Centigrammes par litre	P. S.	P. L.
1	0			265	800
2	2			227	1 000
3	10			227	1 100
4		0		265	800
5		2		260	720
6		10		250	700
7			0	265	800
8			2	260	800
9			10	260	800

L'orthophosphate agit favorablement sur le pouvoir liquéfiant, tandis que le pouvoir saccharifiant se trouve dégradé. Quant au phosphate acide, il paraît être sans action.

Dans un travail antérieur [1] nous avons constaté que le pouvoir saccharifiant se trouve exalté quand on ajoute du phosphate soit à l'infusion de malt, soit à l'amidon pendant la saccharification.

Les résultats obtenus par l'addition de phosphate à l'eau de trempage nous montrent que l'action est ici toute différente.

§ III. — *Influence des sels ammoniacaux et des nitrates.*

TABLEAU VIII

Numéros des essais	Nitrate d'ammonium Centigrammes par litre	Chlorure d'ammonium Centigrammes par litre	Phosphate d'ammonium Centigrammes par litre	Nitrate de soude	Vanadate d'ammonium Centigrammes par litre	P. S.	P. L.
1	0					244	1 000
2	10					230	880
3	100					274	1 000
4		0				244	1 000
5		10				230	1 500
6		100				235	2 000
7			0			244	1 000
8			100			200	1 200
9				0		250	1 400
10				100		260	1 600
11					100	255	1 500

Les sels ammoniacaux et les nitrates paraissent être sans influence sur le pouvoir saccharifiant. Il faut toutefois remarquer que dans une autre série d'essais faits avec une orge donnant de 15-20 °/₀ de grains ne germant pas, le nitrate et le phosphate d'ammonium ont favorisé la germination en réduisant la quantité de grains manquants à 4-5 °/₀.

§ IV. — *Influence des matières protéiques.*

On admet généralement que la richesse des grains en diastase se trouve en relation directe avec leur teneur en azote, et que ce sont surtout les amides qui favorisent la production de diastase.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons trempé le grain en présence de peptones. Pour ces essais, nous avons employé d'une part la peptone Witte, provenant de fibrine du sang et accusant une teneur en azote de 14,7 °/₀ et d'autre part, nous nous sommes servis de peptone végétale provenant de l'action des acides sur le gluten et contenant 9,8 °/₀ d'azote.

TABLEAU IX

Numéros des expériences	Peptone-Witte Centigrammes par litre	Peptone-Gluten Centigrammes par litre	P. S.	P. L.
1	0		198	660
2	10		195	680
3	100		200	710
4		0	198	660
5		10	244	725
6		50	318	740
7		100	176	880

La peptone de fibrine est sans action marquante sur les grains. La peptone végétale, au contraire, a augmenté sensiblement les deux pouvoirs. La différence entre l'action des deux pep-

(1) Sur les conditions chimiques de l'action de la diastase. *Comptes Rendus*, **1892**, p. 1524. — *Mon. Scient.*, **1893**, p. 266.

tones peut être interprétée de deux façons : on pourrait en attribuer la cause à l'origine différente des deux produits, l'un étant de source animale, l'autre de source végétale ; en second lieu, et avec plus de vraisemblance, on peut chercher la cause dans la différence des produits d'hydratation contenus dans les deux peptones ; ainsi la peptone Witte, obtenue par l'action des pepsines, contient peu d'amides, tandis que la peptone végétale est fortement hydrolysée et est très riche en acides amidés.

§ V. — *Influence des antiseptiques.*

TABLEAU X

Nos des essais	HFl Milligr. par litre	Acide formique Milligr. par litre	Xylol cent. cubes par litre	Formol à 40 % cent. cubes par litre	SO^4Cu Milligr. par litre	P. S.	P. L.	Remarques
1	0					195	660	
2	20					190	660	
3	80					195	690	Retard
4	200					+	+	Pas de germination
5		0				212	660	
6		30				222	660	
7		140				215	690	
8		550				200	660	Retard 3 jours 31 % non germés
9		800				+	+	Pas de germination
10			0			212	800	
11			0,5			265	800	Retard d'un jour
12			1			289	720	3 jours de retard
13			2			+	+	Pas de germination
14				0		244	800	
15				0,1		220	800	
16				0,5		215	760	
17				2		200	700	2 jours de retard
18				5		+	+	Pas de germination
19					0	227	800	
20					10	—	8 7	
21					50	—	660	
22					200	—	570	3 jours de retard
23					1000	132	400	59 % non germés Pas de radicelles

Le tableau nous montre que l'acide fluorhydrique, l'acide formique et le formol, à faibles doses, n'influencent pas sensiblement le développement du pouvoir liquéfiant.

Le sulfate de cuivre est très nuisible à la formation de la diastase. L'action est déjà très prononcée avec 10 milligrammes par litre ; en présence de 200 milligrammes on a un retard de 3 jours ; en présence d'un gramme la germination est retardée pendant 6-8 jours, 59 % de grains ne germent plus, mais il est intéressant de remarquer que le sulfate de cuivre agit comme la soude : les grains qui ont germé possèdent une plumule normale mais manquent pas de radicelles.

Le xylol présente un intérêt tout particulier : à très faible dose il augmente le pouvoir saccharifiant, tout en produisant un retard dans la germination ; avec 1 centimètre cube par litre il y a 3 jours de retard, et déjà avec 2 centimètres cubes de pouvoir liquéfiant, la germination n'a plus lieu.

§ VI. — *Influence des oxydants.*

Le chlorure de chaux agit très différemment suivant que la réaction est neutre ou alcaline. En présence d'un faible excès de chaux, le chlore agit très défavorablement sur le pouvoir saccharifiant et le pouvoir liquéfiant, tandis qu'en solution neutre, l'action est, au contraire, très favorable sur les deux pouvoirs.

Les résultats favorables obtenus par l'addition d'hypochlorite neutre à l'eau de trempage, nous ont engagé à suivre cette action de plus près.

Quand on introduit le grain dans la solution d'hypochlorite, le titre de chlore actif diminue et même après quelques heures le liquide en est dépourvu. Il était donc intéressant de voir à quels résultats on arriverait en maintenant le titre en Cl actif pendant toute la durée du trem-

page, en continuant à faire agir l'hypochlorite pendant l'arrosage, et de constater enfin l'influence du chlore sur les grains déjà germés.

TABLEAU XI

Numéros des essais	$K^2Mn^2O^8$ milligrammes par litre	$K^2Cr^2O^7$ milligrammes par litre	Chlorure de chaux alcalin Cl actif par litre en milligrammes	Chlorure de chaux neutre Cl actif par litre en milligrammes	P. S.	P. L.
1	0				176	1 000
2	10				180	1 000
3	25				227	960
4	100				170	1 000
5		0			176	1 000
6		10			180	1 000
7		25			180	1 050
8		100			170	1 150
9			0		176	1 000
10			260		170	170
11			520		165	165
12			780		160	160
13			1300		125	125
14				0	176	1 000
15				260	180	1 300
16				520	227	1 300
17				780	265	1 500
18				1300	289	2 000

Voici une expérience faite dans ce sens :

Deux lots d'orge, de 5 kilogrammes chacun, de même provenance, sont conduits parallèlement et dans les mêmes conditions :

L'un, le lot A, est traité par de l'eau ordinaire ; l'autre, lot B, est trempé dans une solution d'hypochlorite neutre, titrant 0,7 gr. de chlore libre par litre, et la teneur en chlore est maintenue pendant toute la durée du trempage entre 0,5 gr. et 0,6 gr. par litre.

Le trempage est terminé pour les deux lots après 36 heures. On les étale en couche et on arrose de temps en temps la couche A avec de l'eau ordinaire, la couche B avec une solution d'hypochlorite à 0,5 gr. de chlore par litre.

La marche parallèle du développement diastasique des deux malts est exposée dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XII

MARCHE DE LA GERMINATION EN PRÉSENCE D'EAU ORDINAIRE ET D'EAU ADDITIONNÉE D'HYPOCHLORITE

Durée de germination	P. S.		P. L.		Grains non germés	
	A	B	A	B	A	B
6 jours	120	118	650	600	—	—
8 »	180	120	1 500	1 300	—	—
9 »	140	135	1 700	2 100	—	—
10 »	150	145	1 900	3 000	—	—
12 »	200	210	2 200	3 800	—	—
14 »	240	250	3 100	4 200	—	—
16 »	270	280	3 200	4 800	—	—
17 »	260	300	4 000	5 200	—	—
18 »	240	352	4 200	5 400	6	0

On voit d'après ces essais que l'influence de l'hypochlorite est très favorable au point de vue diastasique et que les résultats acquis en maintenant le titre en chlore actif pendant le trempage et pendant l'arrosage sont indiscutablement meilleurs. De 240 qu'il était avec le malt ordinaire, le pouvoir saccharifiant s'est élevé à 352 ; le pouvoir liquéfiant a gagné de 4 200 à 5 400.

TABLEAU XIII

Action comparative (¹) des substances chimiques sur le pouvoir germinatif et sur le pouvoir diatasique

Nom de la substance	Quantité en milligrammes par litre	Action sur le P. S.	Action sur le P. L.	Action sur le pouvoir germinatif	Remarques
Acide lactique	2200	+	+	+	En présence de 3 grammes par litre, pas de germination.
Soude caustique	40	—	—	—	En présence de 4 grammes par litre, développement exclusif des plumules, pas de radicelles.
Eau de chaux saturée . .	Saturation	—	—	+	
Phosphate trisodique . . .	100	—	+	+	
Phosphate disodique . . .	100	0	—	+	
Phosphate monosodique . .	100	0	0	+	
Chlorure d'aluminium . .	1000	0	0	0	
Chlorure d'ammonium . .	1000	—	+	0	
Nitrate d'ammonium . . .	1000	0	0	0	
Nitrate de soude	1000	+	+	0	
Vanadate d'ammonium . .	1000	0	0	0	
Phosphate d'ammonium. .	1000	—	+	+	
Peptone Witte	1000	0	0	0	
Peptone végétale	500	+	+	+	
Acide fluorhydrique . .	80	0	0	+	Retard dans la germination, avec 200 milligrammes par litre la germination n'a plus lieu.
Acide formique	552	0	0	—	Avec 800 mgr. par litre ; plus de germination.
Xylol	1 c. c.	+	—	+	Avec 2 c. c. par litre, pas de germination.
Formol à 40 %.	2 c. c.	—	—	+	Avec 5 c. c. par litre, pas de germination.
Sulfate de cuivre	50	0	—	+	Avec 1 gr. par litre, développement exclusif des plumules, pas de radicelles.
Permanganate de potassium	100	0	0	0	Avec addition de permanganate pendant la germination, les radicelles brûlent, tandis que la plumule continue à se développer.
Bichromate de potassium .	100	0	+	+	
Hypochlorite neutre . . .	800	+	+	+	
Hypochlorite alcalin . . .	800	—	—	+	

(¹) Dans ce tableau le signe + signifie action favorable
» — » défavorable
» 0 » nulle

Nous avons aussi constaté que le traitement du malt vert par une solution d'hypochlorite neutre à 0,8 gr. par litre de chlore actif, prolongé pendant 30 minutes, n'amène pas la moindre dégradation du pouvoir diastasique. Le malt ainsi traité se conserve beaucoup mieux, étant exempt de moisissures et de ferments. Pratiquement ce traitement qui consiste dans un trempage du malt dans une solution neutre d'hypochlorite équivaut à une réelle stérilisation.

Du tableau précédent on voit également que le traitement à l'hypochlorite dans les conditions indiquées augmente le pouvoir de germination de l'orge, d'un peu plus de 4 °/₀.

L'étude de l'influence des conditions chimiques sur la germination, faite sur des grains de différentes provenances, nous a montré que le pouvoir de germination ne se trouve pas toujours en rapport avec la richesse en diastase : souvent des grains à pouvoir germinatif maximum ne fournissent point au maltage le maximum de pouvoir diastasique.

Nous avons aussi constaté que l'influence des substances chimiques se fait sentir très différemment sur les grains. Ainsi, suivant les produits qu'on emploie, cette influence se porte soit sur le pouvoir de germination, soit sur le pouvoir diastasique, ce dernier se subdivisant en pouvoir saccharifiant et pouvoir liquéfiant et on verra tel produit par exemple favoriser le pouvoir germinatif mais nuire au développement, soit de l'un des pouvoirs diastasiques, soit des deux en même temps, ou *vice-versa*.

On se rendra bien compte de ce phénomène dans le tableau précédent où est exposée l'action de différentes substances parallèlement sur le pouvoir de germination et sur les pouvoirs saccharifiant et liquéfiant.

On voit donc que de toutes les substances essayées, seuls l'acide lactique, la peptone végétale et l'hypochlorite en solution neutre agissent favorablement sur les trois pouvoirs en même temps.

La chaux agit favorablement sur le pouvoir de germination, mais défavorablement sur le pouvoir diastasique.

Conclusions

1° Pendant la germination de l'orge, le pouvoir saccharifiant et le pouvoir liquéfiant se développent indépendamment l'un de l'autre.

Le pouvoir saccharifiant augmente irrégulièrement, et arrivé à son maximum il subit une rétrogradation successive.

Le pouvoir liquéfiant, au contraire, se développe graduellement mais beaucoup plus lentement que le pouvoir saccharifiant. Il acquiert un maximum assez stable et n'est influencé ni par la lumière directe, ni par le développement des feuilles.

2° Les conditions chimiques influencent très différemment la germination : leur action peut se porter soit sur le pouvoir de germination, soit sur le pouvoir saccharifiant, soit sur le pouvoir liquéfiant ou simultanément sur deux des pouvoirs ou sur les trois.

3° L'emploi de l'hypochlorite en solution neutre favorise la germination et le pouvoir diastasique.

4° La diastase formée pendant la germination reste presque intégralement adhérente à l'albumen et la migration vers la racine et les feuilles est presque insignifiante.

5° La quantité de diastase, développée pendant la germination, tout en dépendant de la qualité des grains, se trouve en relation directe avec la durée de la germination et le développement des plumules.

A 15° C., la durée de la germination doit être au moins de 10 jours et la plumule doit acquérir au moins deux fois la longueur du grain.

Un malt à plumule longue n'accuse point le maximum de diastase si la croissance a été forcée. D'autre part, un malt à plumule courte n'accuse point non plus le maximum de diastase, même si la germination a été conduite très longtemps.

6° Le pouvoir liquéfiant fournit une base très réelle pour l'appréciation diastasique d'un malt.

Le pouvoir saccharifiant ne reflète pas toujours la teneur réelle en amylase, ce pouvoir étant influencé par les acides amidés produits pendant la germination.

SUR LA DÉBACLE DU SYSTÈME DE STAS ET SUR LE NOUVEAU POIDS ATOMIQUE PROBABLE DE L'AZOTE

Par **M. G. D. Hinrichs** (1).

Par la déclaration de M. Philippe A. Guye (2), fait devant la Société chimique de Paris, en réunion annuelle, le 10 juin 1905, la débâcle du système de Stras est devenue évidente : *le poids atomique de l'azote, tel qu'il résulte des travaux de Stas, est inexact.*

M. Guye ajoute : « Au premier abord on peut se demander comment, depuis les célèbres travaux de Stas, publiés en 1860 et 1865, les chimistes ont pu se contenter d'une valeur (3) comportant une erreur aussi considérable ».

Il suffira ici de rappeler que l'école de Stas, pendant sa domination d'un demi-siècle, s'est moquée de toute objection (4) et que c'est presque exclusivement dans la chimie française qu'on s'est permis une discussion sérieuse du système de Stas. Mes notes sur ce sujet insérées dans les *Comptes Rendus* (5) de 1892 à 1894 ont attiré l'attention active des Friedel, des Schützenberger (6) et des membres éminents de plusieurs autres sections de l'Académie des sciences de Paris ; et voici le commencement de la débâcle.

Il est regrettable que l'admission d'une des erreurs fondamentales de Stas soit accompagnée par des erreurs nouvelles et par des réservations concernant les autres valeurs de Stas. Ce qui a fait sa gloire pendant un demi-siècle : *le cycle de Stas* [Guye, *L.* c., p. 35] ne peut disparaître avec l'erreur admise pour l'azote seul ; car dans ce fameux cercle vicieux toutes les valeurs sont affectées d'erreurs du même ordre, comme il a été démontré notamment depuis 1892 (7). L'admission de l'erreur pour l'azote admet donc des erreurs du même ordre pour tous les éléments enchaînés par Stas, Ag, S Cl, Br, Io, Na, etc. Voilà pour les *Conclusions et Conséquences* de M. Guye, p. 34 à 42.

Pour le soufre et le chlore on dit que les valeurs de Stas sont démontrées vraies parce qu'elles s'accordent avec les déterminations récentes, dites physico-chimiques et moléculaires (p. 18) données dans plusieurs publications récentes. La seule conclusion légitime est que la dite concordance avec les valeurs erronées de Stas demandera la recherche des erreurs commises dans l'application de ces méthodes nouvelles.

Enfin M. Guye présente aux chimistes sa nouvelle valeur N = 14,01 sous le nom de *valeur probable du poids atomique de l'azote.* Les seules déterminations nouvelles présentées par M. Guye sont cinq analyses gravimétriques du protoxyde de l'azote, p. 29 ; mais ces données ont déjà été insérées dans les *Comptes Rendus*, t. CXXXVIII, p. 1494, **1904**. Il faut donc les examiner ici pour reconnaître si ces déterminations donnent quelque support à cette « valeur probable, N = 14,01 ».

Depuis les travaux mémorables de Berzélius, tout chimiste sait que le poids atomique de l'azote est très près de 14 ; Dumas, Schützenberger et d'autres illustres chimistes français l'ont déclaré exactement 14 ; l'éminent Marignac (8) a fait de même après avoir étudié les publications de Stas. La valeur probable de M. Guye s'approchant de quatre à cinq fois plus près du nombre 14 sera donc nécessairement moins erronée que les *trois* valeurs erronées de Stas. Mais est-il démontré par M. Guye que le poids atomique de l'azote réellement excède le nombre 14 de la quantité 0,01 ou même d'une quantité appréciable? Voilà certainement la question à résoudre, question fondamentale concernant l'unité de la matière, question que l'on ne pourra supprimer un autre

(1) Cette note est celle qui avait été adressée à l'Académie des Sciences dans sa séance du 25 septembre et qui n'avait pas été insérée comme nous le faisions remarquer dans le *Moniteur Scientifique* de novembre, p. 877. Evidemment M. G. Hinrichs ayant montré dans deux notes parues en **1900** et dans ses *Absalute Atomic Weights*, **1901**, l'ignorance de M. Moissan sur les poids atomiques, celui-ci s'est vengé en obtenant de la faiblesse du Secrétaire perpétuel la non insertion de cette note aux *Comptes Rendus* de l'Académie des Sciences. N. D. L. R.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5 août **1905**, p. 1-42.

(3) « Cette valeur » n'est point *une*, mais *trois* qui diffèrent d'un dixième d'unité pour cent ! C'était 14 041 en 1860 ; 14 044 en 1865 et 14 055 en 1882.

(4) Voir *Zeitschrift f. physikal chemie*, bd. XI, p. 846 et 849, signé W. O., c'est-à-dire W. Ostwald.

(5) Voir les notes récentes : t. CXXX, p. 1712 ; t. CXXXI, p. 34 ; **1900**, et t. CLX, p. 1590, **1905**.

(6) Schützenberger dans les *Actualités chimiques* de Friedel, discours d'ouverture fait à la Sorbonne, p. 2-3 et 4-7, **1896**. — *Revue de physique et de chimie*, t. I. — *Chimie générale*, **1898**, p. 143-152.

(7) Ma première publication décelant des erreurs systématiques de Stas, se trouve dans les *Proceedings american association for the Adv. of Science*, **1869**, p. 112-124. Cette note a été réimprimée dans mes *True Atomic Weights*, **1894**, p. 65-69, sous le titre : « Vox clamantis in deserto. »

(8) Marignac. — *Œuvres*, t. I, p. 293-701 (des *Archives*, **1860**, p. 97-107) et t. II, p. 281-285 (des *Archives*, **1865**, p. 371-376).

demi-siècle par des jeux d'arithmétique, de moyennes, d'erreurs probables et d'autres finesses (1) ; la débâcle survenue demandera le retour aux simples et saines méthodes de réduction des déterminations expérimentales.

Dans toute détermination de poids atomique il y a seulement deux poids à comparer, donnant un seul *rapport analytique*, et les différentes expériences devront être comparées par les valeurs numériques de ces rapports analytiques. Il ne faut jamais baser des conclusions sur des quantités moindres que la demi-variation de ces rapports. Ces principes ont été développés dans mes notes, dans les comptes rendus et dans mes livres : *True Atomic Weights*, **1894** et *Absolute Atomic Weights*, **1901**.

Prenons donc N = 14 comme étalon de comparaison ; alors Az^2O est 44 exactement,et le *rapport atomique* Az^2O : O sera 44 : 16 = 2,75000.

Pour N = 14,01 le rapport atomique sera 2,75125. Donc, l'*excès analytique*, exprimé en unités de la cinquième décimale, donnera un incrément (2) de 0,001 du poids atomique pour chaque multiple de 12,5 de l'excès analytique. Par cette relation simple on peut calculer le poids atomique correspondant à toute valeur de l'excès analytique observé. Voici le calcul pour les cinq déterminations faites par M. Guye, citées *supra*.

Numéros	Poids trouvés		Rapport analytique		Excès analytique
	Protoxyde	Oxygène			
1	1,1670	0,5242	2,75	106	106 haut
2	0,9498	0,3453	2,75	065	65 »
3	0,8652	0,3145	2,75	103	103 »
4	1,2247	0,4455	2,74	905	95 bas
5	1,4202	0,5159	2,75	286	286 haut

C'est assez évident que cette série de déterminations ne possède point le caractère de précision nécessaire pour la fixation d'aucune valeur autre que celle-ci : le poids atomique ne peut excéder 14,02 ; car le plus grand excès analytique est 286 correspondant à l'excès de 0,023 du poids atomique sur 14,000.

De plus, on voit que les rapports analytiques, seul critérium de la concordance des déterminations expérimentales, ne sont identiques même dans les deuxpremières décimales !

La moyenne de ces rapports est 2,75093 ; leur variation totale est de 286 + 95, soit 381, correspondant à une variation de 30 millièmes dans le poids atomique de l'azote, ce qui est trois fois la « valeur probable » proclamée par M. Guye (3). Pour fixer sa valeur de 0,01 ou de 10 millièmes on devrait avoir une variation beaucoup moindre que 125 dans l'excès analytique, comme il est évident par les données citées ; la variation des déterminations de M. Guye est trois fois plus grande. On sait très bien qu'il est impossible de déterminer le centigramme sur une balance, laquelle nous laisse en doute sur 3 centigrammes.

Finalement on voit que la moyenne est au-dessus de 14 ; l'excès analytique moyen est de 93, valeur correspondant à 7,44 millièmes dans le poids atomique, soit 14,0075.

Mais cet excès de 93 indique tout simplement que le procédé chimique de M. Guy donne des valeurs constamment un peu hautes ; dans le langage, à peu près oublié, de Berzélius (4) : c'est l'erreur constante de toutes opérations entrant dans chaque détermination faite. Par une autre méthode, cette erreur sera aussi une autre ; si elle était négative, on saurait que la valeur vraie serait comprise entre ces deux.

M. Guye nous donne 14,01 comme « la valeur *probable* », mais ses valeurs oscillent entre 13,992 et 14,023, soit de 0,031, ou bien de 0,016 de chaque côté de 14,01. Assurément, « la valeur probable 14,01 » n'est point *déterminée* par les faits, par les pesées ou par des calculs légitimes, mais elle est tout simplement tirée de l'imagination ; « elle rentre dans le domaine de « spéculation pure qui n'a et ne peut avoir rien de commun avec les procédés, les exigences et « les principes des sciences exactes », comme l'a déclaré Stas, en 1865 (5).

La débâcle commencée a déjà détruit la prétendue démonstration de Stas de « *l'incommensu-*

(1) Hinrichs.— *Finesse und Philosophie in der heutigen Chemie. Chemik. Zeitung*, **1904**, n° 64, p. 747-748.
(2) Hinrichs. — *True Atomic Weights*, Saint Louis, **1894**, p. 77-81.
(3) Hinrichs. — *Absolute Atomic Weights*, Saint-Louis, **1901** p. 64-65.
(4) Sur sa demande par lettre, je me suis empressé d'envoyer à M. Guye mes *Absolute Atomic Weights* et d'y joindre mes *True Atomic Weights*, pour lesquelles il m'a exprimé ses remerciements par lettre du 15 mai 1902.
(5) J. Berzélius. — *Själfbiografiska Anteckningar*, édit. Söderbaum, Stockholm, **1901**, p. 49.
Sebelien. — *Beiträge, Braunschweig*, **1884**, p. 13. Voir *True Atomic Weights*, **1894**, p. 16.

rabilité des poids atomiques des éléments ». Il faudra donc définitivement rayer de la chimie le dictum final de Stas [1] :

« L'hypothèse de l'existence d'une matière première, unique, ne pourra prendre rang dans la « science, parce qu'elle ne pourra être considérée comme une vérité *possible*. »

Les chimistes du siècle commencé reconnaîtront tout l'ouvrage de Stas [2] comme du même ordre que celui de l'artisan habile déclarant, d'après des mesures même micrométriquement faites sur des figures géométriques corporelles façonnées avec la plus haute perfection mécanique possible, que les théorèmes géométriques des vieux mathématiciens grecs et de l'Archimède « ne sont point exacts. »

L'imposition empirique fautive qui a bloqué les voies de recherches légitimes ayant été démolie, les chimistes pourront enfin se livrer, sans craindre la dérision, à l'étude sérieuse de *l'unité de la matière* que l'on a condamnée comme une chimère [3].

(1) Stas. — *Nouvelles recherches*, **1865** ; *Œuvres*, t. I, p. 444, **1894**.
(2) Stas. — *Œuvres*, t. I, p. 815, **1894**.
(3) Ostwald. — *Allgemeine Chemie*, II Aufl., bd. I, **1891**, p. 129.

ANALYSES DES MINERAIS DE FER ET DES SCORIES

Par **M. V. Macri**.

M. le prof. Namias, de Milan, publiait dans la livraison d'avril 1905 de cette Revue, un article, où après avoir critiqué maintes méthodes pour ces analyses (notamment pour la séparation de l'oxyde de fer d'avec l'alumine et l'oxyde de manganèse) il décrivait une nouvelle méthode, par lui adoptée, qu'il dit commode et facile.

Voici la méthode :

Il partage en deux parties égales (A et B) la solution qui provient de la séparation de la silice. Il précipite dans une partie A fer, aluminium et manganèse avec l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, en faisant servir la moitié du filtrat pour le dosage de la chaux et de la magnésie. Dans l'autre partie B il ajoute de l'oxyde de zinc en excès et fait bouillir. Les oxydes de fer et d'aluminium sont précipités, pendant que le manganèse reste en solution. Il dose ceci par voie volumétrique.

Il redissout les oxydes de zinc, de fer et d'aluminium dans beaucoup d'acide chlorhydrique, il ajoute un excès d'ammoniaque pour reprécipiter le fer et l'alumine ; l'oxyde de zinc devrait rester en solution. Toutefois, il est bon de répéter la solution et la précipitation. On calcine le précipité, on pèse, on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, ce qui est facile (*peut-être pour l'oxyde de fer, mais pour l'alumine c'est bien douteux*) si l'on porphyrise d'abord le précipité, en tenant compte des pertes éventuelles (*comment ?*), et on dose le fer le mieux par voie iodométrique.

La méthode est basée sur de bons principes, mais elle est toutefois plutôt longue, et il y a bien des causes de pertes en devant répéter tant de solutions et précipitations. Particulièrement, il me semble très peu pratique de doser le fer dans un précipité déjà calciné, parce qu'il sera très difficile, sinon impossible, de ne pas avoir des pertes pendant les porphyrisation, solution et dosage du fer. Il y a aussi à craindre, malgré toute précaution, que de l'oxyde de zinc reste indissous.

Il me semble, pour conclure, que la méthode décrite n'est pas trop pratique, et surtout rapide, comme il le faut pour les analyses industrielles.

Je vais proposer une méthode qui, en peu de temps, peut donner et donne des résultats satisfaisants.

On prend de la solution séparée d'avec la silice (2 à 5 grammes) trois parties aliquotes, A, B et C, dont la dernière sera double des autres.

Dans l'une, A, on précipite avec l'ammoniaque (et chlorure d'ammonium) et le brome les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, en faisant bouillir très peu de temps après la précipitation, on laisse bien déposer à chaud, on lave par décantation avec de l'eau bouillante sur un filtre, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus avec la solution d'azotate d'argent, on rassemble bien le précipité sur le filtre avec un mince filet d'eau chaude, on sèche, calcine et pèse. On a donc le poids total des oxydes des trois métaux.

Dans une autre partie, B, de la solution, on dose le fer par voie volumétrique avec la solution titrée de protochlorure d'étain.

Dans la troisième partie, C, on précipite fer et aluminium avec de l'oxyde de zinc, on filtre, et sur la moitié de la liqueur on dose le manganèse par la méthode de Volhard.

On retranche du poids total le fer et le manganèse calculés en oxydes Fe^2O^3 et Mn^3O^4 : on a pour différence le poids de l'alumine.

ALCALOÏDES

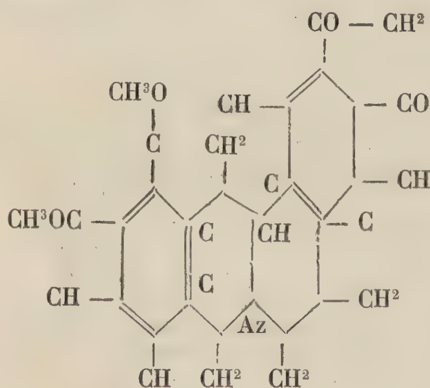
Recherches sur la constitution de la corydaline.

Par **M. Otto Haars**

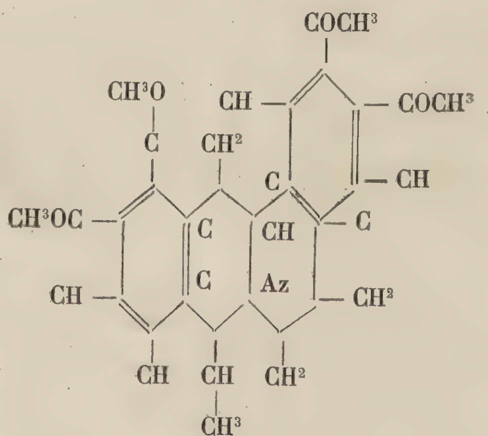
(*Archiv. der Pharmacie*, t. CCLXIII, **1905**.)

La corydaline fait partie du petit nombre d'alcaloïdes, dont la constitution peut être considérée comme assez exactement approfondie. Freund et Josephi, Ziegenbein ensuite ont, en 1890, définitivement établi la formule moléculaire $C^{22}H^{27}AzO^{4}$ et montré par conséquent que leurs prédécesseurs, qui avaient travaillé sur la corydaline, n'avait jamais analysé l'alcaloïde pour, mais un mélange de bases.

Si l'on peut aujourd'hui regarder la constitution de la corydaline comme établie solidement, le mérite de la détermination de la formule de structure en revient aux chimistes anglais Dobbie et Lauder (1), qui ont atteint leur but par une voie purement chimique et d'autre part à J. Gadamer (2) qui est arrivé, en se basant sur des observations physico-chimiques, aux mêmes résultats que Dobbie et Lauder. Le travail a été essentiellement facilité à ces expérimentateurs, car E. Schmidt et ses élèves ont bien vite reconnu dans la corydaline un alcaloïde en rapport très voisin avec la canadine et par suite avec la berbérine, dont la constitution a été établie par les travaux de Perkin jr, E. Schmidt et J. Gadamer.

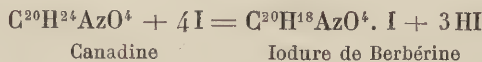


Canadine
$C^{21}H^{21}AzO^{4}$



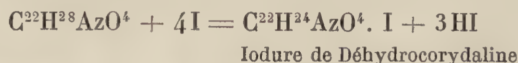
Corydaline
$C^{22}H^{27}AzO^{4}$

En faveur de ces relations se trouvait surtout le fait que la corydaline, même incolore, pouvait être transformée par oxydation avec l'iode en solution alcoolique en une base possédant quatre atomes d'hydrogène de moins et colorée en jaune, la déhydrocorydaline ; cette propriété concorde parfaitement avec la façon dont se comporte la canadine qui a été transformée par E. Schmidt en berbérine dans les mêmes conditions :



$$C^{20}H^{24}AzO^{4} + 4I = C^{20}H^{18}AzO^{4}.\,I + 3HI$$

Canadine — Iodure de Berbérine



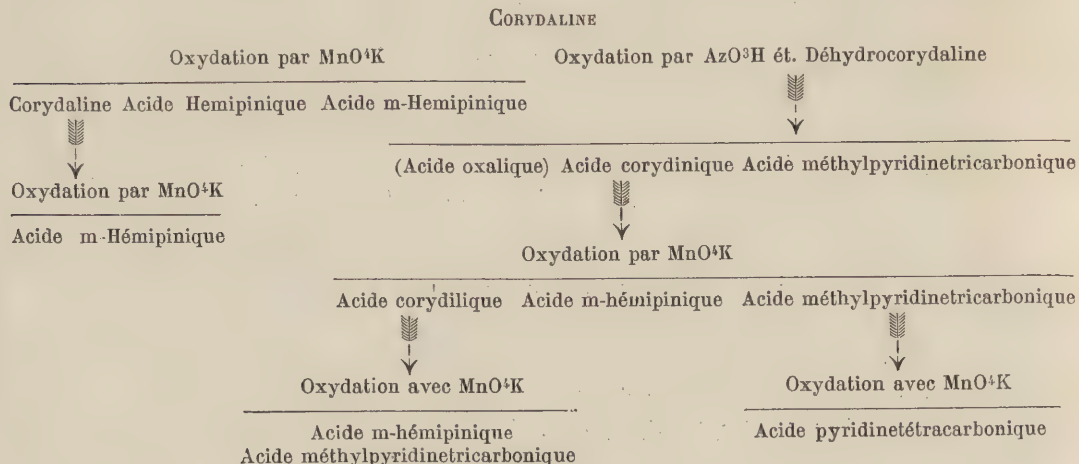
$$C^{22}H^{28}AzO^{4} + 4I = C^{22}H^{24}AzO^{4}.\,I + 3HI$$

Iodure de Déhydrocorydaline

Connaissant ces faits, Dobbie et Lauder ont obtenu par une oxydation adroitement conduite une série de corps, qui donnent une idée claire de la structure de la corydaline et démontrent la formule de

(1) *Transact. of the chem Soc.*, **1894**, *corydaline*, part. III, **1897** ; *corydaline*, part. IV, **1899** ; *corydaline*, part. VI, **1902**, part VII.
(2) Gadamer. — *Archiv. der Pharm.*, t. CCXL, 43 et suiv.

constitution que ces savants ont établie. Nous reproduisons ci-dessous le schéma qu'ils ont dressé (1) :



Dobbie et Lauder ont, tout d'abord, cité, parmi les produits d'oxydation, une substance qu'ils appelaient acide corydalinique ; l'existence de cet acide a, cependant, été mise en doute à la suite des recherches de Martindale et les auteurs précédents ont, d'ailleurs maintenant, rejeté leur première opinion. Martindale (2) n'avait obtenu, par oxydation avec le permanganate de potassium, que de l'acide hémipinique et aucun acide renfermant de l'azote — l'acide corydalinique avait été, en effet, représenté par la formule



$$C^{11}H^{5}Az^{3}\,(OCH^{3})^{4}\,(COOH)^{4}$$

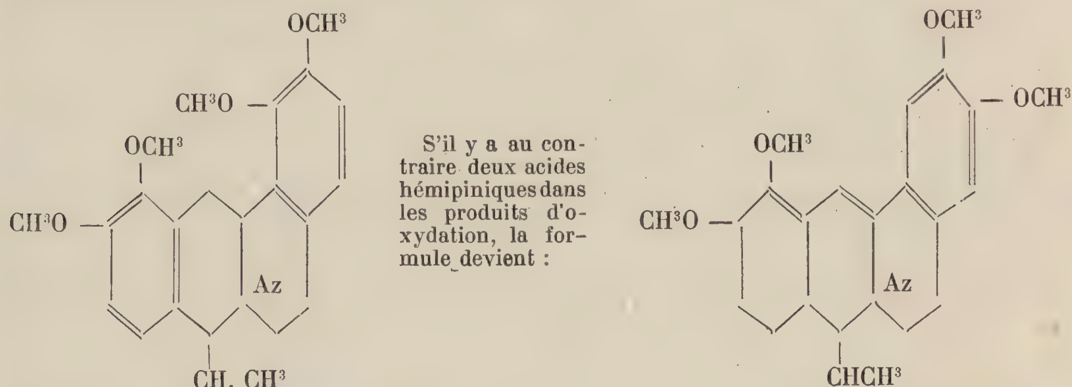
Aussi Martindale émet-il l'avis que la substance décrite par Dobbie et Lauder comme acide corydalinique se compose d'un mélange d'acide hémipinique et d'une petite quantité de substance azotée.

Dans une publication ultérieure, Dobbie et Lauder ont répondu que l'acide corydalinique en question constituait un sel ammoniacal acide de formule :



$$C^{10}H^{10}O^{6}.\ C^{10}H^{9}O^{6}.\ AzH^{4} + 3\,H^{2}O$$

Parmi leurs produits d'oxydation et à côté de l'acide a-hémipinique, Dobbie et Lauder mentionnent aussi l'acide m-hémipinique. Martindale et Ziegenbein (3) n'ont obtenu dans leurs oxydations que de l'acide o-hémipinique. Pour la formule de constitution de la corydaline il est important de décider s'il se produit deux acides hémipiniques. Si l'on ne suppose dans les produits d'oxydation que l'acide o-hémipinique, on est conduit à la formule :



Cette question nécessitait une solution. Sur le conseil de M. le Prof. Gadamer, j'ai entrepris d'étudier les oxydations de la corydaline effectuées par Dobbie et Lauder. Quant aux divergences qui se sont produites sur quelques points, je m'en occuperai à la fin de ce travail.

---

(1) *Transact. of the chem. Soc.*, **1902**, p. 147.
(2) *Inaug. Dissert.*, Marbourg, **1898**.
(3) *Inaug. Diss.*, Marbourg, **1896**.

Préparation de l'alcaloïde avec les tubercules de corydalis cava.

On ne reviendra pas ici sur la préparation de l'alcaloïde ; on a suivi en général le procédé donné par J. Gadamer ([1]). On a observé que ce procédé donne réellement de bien meilleurs rendements que la méthode antérieurement usitée et qu'il ne faut pas attribuer les rendements plus faibles des auteurs précédents à une teneur moindre de la matière première. Je dois à l'amabilité de mon très honoré Maitre, M. le Conseiller intime Schmidt, un petit envoi de tubercules de corydalis qui dataient au moins de dix ans, et provenaient par conséquent du moment du travail de Ziegenbein. Avec 3,65 kil. j'ai préparé 50,5 gr. d'alcaloïde cristallisé, 103 grammes de bases précipitées par le rhodanate d'ammonium, dont 31 grammes peuvent être obtenus cristallisés, par conséquent 4,2 °/₀, tandis que Ziegenbein, Martindale et Wagner n'avaient isolé que 1 °/₀ environ.

Le produit du commerce récemment acheté fournit des rendements encore meilleurs.

10 kilogrammes ont donné.	278 grammes d'alcaloïde cristallisé
» .	98 grammes d'alcaloïde cristallisé séparé par le rhodanate d'ammonium
» .	116 grammes de bases amorphes
Au total. . .	492 grammes soit 4,9 °/₀

A. — Oxydation de la corydaline avec une solution alcoolique d'iode

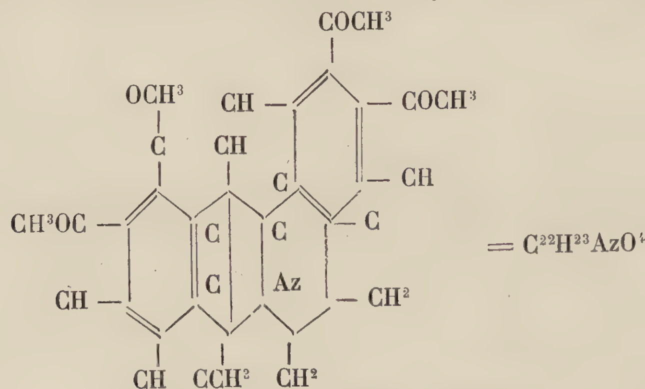
Déhydrocorydaline (base libre).

Je me suis tout d'abord occupé des produits d'oxydation de la corydaline que Dobbie et Marsden ([2]) ont obtenus avec l'acide azotique étendu. Le premier est la *Déhydrocorydaline*. Cette base avait été d'abord préparée par Ziegenbein ([3]) dans l'oxydation de la corydaline avec une solution alcoolique d'iode et décrite par lui dans ses sels. Les deux expérimentateurs ont effectué des recherches, pour isoler la base libre, avec plus ou moins de succès. Ziegenbein, suivant les travaux de Gaze ([4]) sur la préparation de la berbérine libre, partait de la combinaison acétonique et la faisait bouillir avec du chloroforme et de l'alcool absolu, au réfrigérant à reflux. Il obtint aussi de petits cristaux jaunes dont il ne trouva pas cependant la composition, mais qui étaient formés de chlorhydrate de déhydrocorydaline par analogie avec la berbérine ([5]) dérivée de l'acétone berbérine.

Dobbie et Marsden sont partis du nitrate, l'ont traité par la soude, ont extrait avec du chloroforme, chassé le chloroforme, puis dissous le résidu dans beaucoup d'alcool bouillant ; ils ont laissé ce dernier s'évaporer librement et ont, après dissolution dans l'eau, obtenu des cristaux brillants, jaunes, prismatiques fondant à 118-120°. Ils ont attribué à la base libre, d'après leur analyse, la formule $C^{22}H^{23}AzO^4 + 4\,AzO^2$.

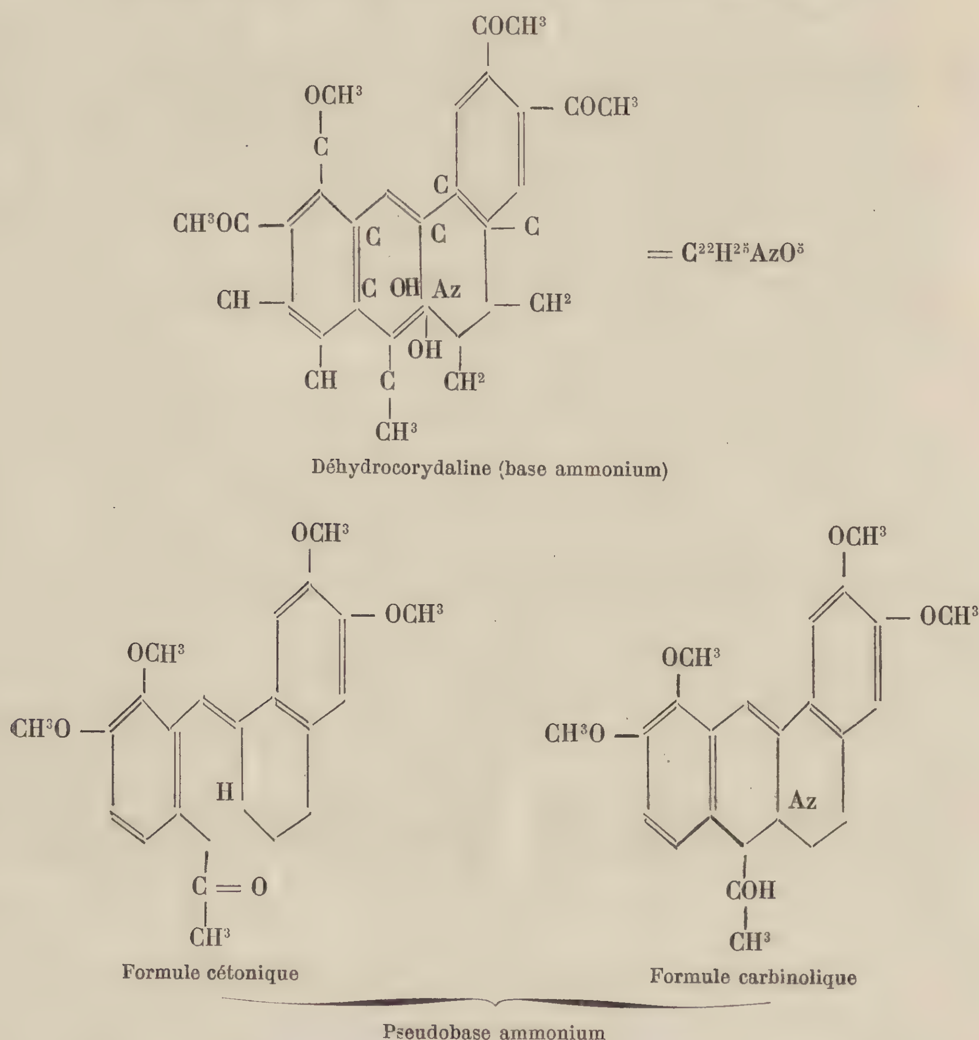
A la suite de mes recherches sur la préparation de la base libre et des expériences effectuées dans ce but, le corps que Dobbie et Marsden ont isolé, peut ne pas avoir été la déhydrocorydaline, car déjà la présence des moindres traces d'humidité, ainsi que le contact de l'air atmosphérique produisent une décomposition et un brunissement de la base libre ; de même l'absorption de l'acide carbonique forme le carbonate, car la déhydrocorydaline, voisine de la berbérine, est comme elle une base d'ammonium quaternaire, qui peut se présenter aussi comme une pseudo base ammonium et non une base tertiaire, comme le supposent Dobbie et Marsden.

Dobbie et Marsden ont établi pour la déhydrocarydaline une formule de constitution copiée sur celle de la berbérine de Berkin et supposent par suite aussi une liaison para, ainsi que dans les acides qui en dérivent par oxydation, les acides corydinique et corydilique, tandis que, d'après les plus récentes publications de Gadamer sur la berbérine (*Archiv. der Pharmacie*, **1905**, fasc. I), la déhydrocorydaline doit être considérée, dans ses sels et en solution aqueuse, comme une véritable base d'ammonium quaternaire ; mais à la base libre, la pseudobase, on doit attribuer soit une formule cétonique, soit une formule carbinolique. Les formules suivantes donnent à ce sujet les éclaircissements nécessaires :



Déhydrocorydaline d'après Dobbie et Marsden

(1) *Archiv. der Pharmacie*, t. CCXL. p. 21 (**1902**). — (2) *Transaction of the chem. Soc.*, **1897**.
(3) *Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXIV, p. 19. — (4) *Archiv. der Pharm.*, **1890**, p. 609.
(5) Gordin. — *Archiv. der Pharm.*, **1901**, p. 626.



Déhydrocorydaline (base ammonium)

Formule cétonique

Formule carbinolique

Pseudobase ammonium

La déhydrocorydaline a, par suite, pour formule $C^{12}H^{25}AzO^{5}$ et non $C^{22}H^{23}AzO^{4}$ que lui avaient attribuée Dobbie et Lauder ; l'analyse élémentaire a confirmé cette correction.

Préparation de la base libre.

La préparation de la base libre présente certaines difficultés en raison de sa grande sensibilité. Les premières recherches n'ont pas abouti au corps cherché, mais, en changeant les conditions d'expériences, on a pu arriver au succès. Comme matière première on s'est servi du sulfate de déhydrocorydaline, que l'on peut facilement obtenir en traitant l'iodure par le sulfate d'argent avec addition d'acide sulfurique. La solution aqueuse est traitée dans un décanteur par une lessive de potasse à 50 $^0/_0$ et la base mise en liberté est agitée avec de l'éther distillé sur du sodium. La solution éthérée est aussitôt séparée, laissée en repos pendant quelques heures dans un vase fermé avec de la potasse solide, ensuite filtrée dans un vase qui permette de distiller l'éther dans le vide à la température ordinaire ; l'air qui pénètre est débarrassé de l'acide carbonique par un passage sur de la chaux sodée. Lorsque l'éther est réduit environ au tiers, il se sépare de la solution jaune pâle un corps cristallisé blanc jaunâtre. Pour accélérer la séparation, la solution est alors refroidie fortement dans un mélange de glace et de sel. La base est aussitôt recueillie et séchée daus un exsiccateur à vide sur de la soude solide.

Ce n'est que dans ces conditions que l'on a réussi à obtenir la base libre suffisamment pure pour l'analyse. Et l'on distille l'éther au bain-marie, ou bien si on le laisse évaporer librement à l'air, il se sépare très rapidement du carbonate floconneux. Si l'on ne débarrasse pas soigneusement la solution éthérée de toute trace d'eau, la base s'obtient à l'état de poudre brun foncé. La déhydrocorydaline libre, ainsi préparée, forme un corps blanc jaunâtre fusible à 112-113° en écumant (Dobbie et Marsden, 118-120°).

L'analyse élémentaire a donné les nombres suivants :

1. 0,2158 gr. de substance, 0,1327 gr. HO^2, 0,5431 gr. CO^2.
2. 0,1952 gr. de substance, 0,1155 gr. HO^2, 0,4906 gr. CO^2.

	Calculé pour $C^{22}H^{23}AzO^5$	Trouvé 1	2
C	68,9	68,6	68,5 °/₀
H	6,9	6,9	6,6 »

Les recherches suivantes ont été entreprises pour déterminer la nature cétonique de la ψ-déhydrocorydaline, comme l'a fait Gadamer pour la berbérine, dans son travail cité plus haut.

Déhydrocorydalinoxime.

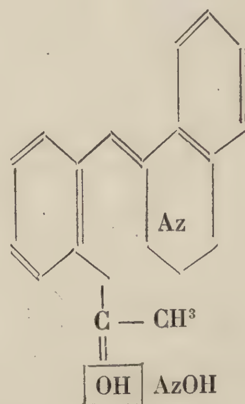
On sait que le caractère aldéhydique ou cétonique d'un composé est démontré par la formation d'une oxime.

L'oxygène doublement lié est éliminé de la molécule et remplacé par le groupe AzOH, ce qui s'exprime par l'équation générale suivante :



$$R^2C : O + H^2AzOH = R^2C : AzOH + H^2O$$

Pour la déhydrocorydaline la réaction est représentée par la formule :



J'ai conduit l'expérience de la façon suivante : J'ai préparé d'abord une solution éthéro-alcoolique d'hydroxylamine libre.

2,2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine ont été broyés dans une capsule en porcelaine avec 4,6 gr. de carbonate de sodium cristallisé. La masse se liquéfie très rapidement. Après avoir ajouté 20 centimètres cubes d'alcool absolu, on chauffe légèrement au bain-marie pour chasser l'anhydride carbonique et l'on met la solution dans un petit ballon de 110 centimètres cubes en rinçant avec de l'éther absolu de façon à ce qu'il soit rempli jusqu'au trait après refroidissement. J'avais d'autre part dissous dans l'eau 2 grammes de sulfate acide de déhydrocorydaline, ajouté de la lessive de soude jusqu'à réaction fortement alcaline et agité avec de l'éther absolu.

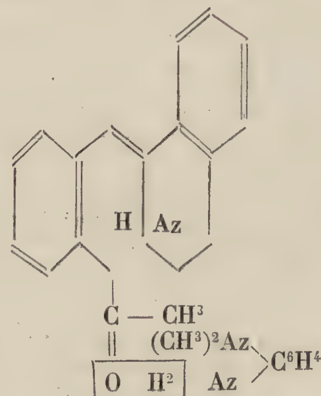
20 centimètres cubes de la solution éthérée d'hydroxylamine ont été ensuite ajoutés à la solution éthérée de base libre dans un bécherglas et le mélange laissé à lui-même pendant quelques jours. Il s'est alors formé au fond du vase 0,74 gr. de cristaux clairs ou jaune orangé, cassants, facilement pulvérisables, composés de rhomboèdres montant l'un sur l'autre. La combinaison fond à 165° avec écume. Il faut encore remarquer que différentes recherches effectuées en apparence dans les mêmes conditions ont donné des résultats négatifs. Mais l'analyse montre que l'on a bien ici l'oxime de la déhydrocorydaline.

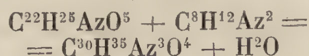
0,1512 gr. de substance, 0,910 gr. HO^2, et 0,3662 gr. CO^2, 0,1634 de substance, 10,4 c.c. Az à 20° et 749 milligrammes.

	Calculé pour $C^{22}H^{26}Az^2O^5$	Trouvé
C	66,3	66,1 °/₀
H.	6,6	6,7 »
Az	7,0	7,1 »

Produit de condensation de la déhydrocorydaline avec la diméthylparaphénylène diamine.

Comme la formation d'une oxime rend vraisemblable la formule cétonique pour la ψ-déhydrocorydaline, on a également cherché à préparer un produit de condensation avec la paraamidodiméthylaniline. On pouvait d'autant plus espérer la formation de ce composé suivant l'équation ci-dessous, que les deux corps peuvent être facilement mis en présence en solution éthérée :





$$C^{22}H^{25}AzO^5 + C^8H^{12}Az^2 = C^{30}H^{35}Az^3O^4 + H^2O$$

La paraamidodiméthylaniline libre a été préparée à l'aide du sel double d'étain obtenu par le procédé de C. Wurster [1]. Ce sel se produit facilement en cristaux bien formés stables à l'air, en traitant une solution du chlorhydrate de paraamidodiméthylaniline avec le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique et décolorant par un peu de noir animal la solution colorée en brun. Par évaporation de la solution le sel double d'étain se sépare en cristaux bien formés avec un rendement presque théorique. Le sel double d'étain, finement divisé, est décomposé par de la lessive de soude concentrée et la base libre extraite avec de l'éther. La solution éthérée est filtrée et additionnée d'une solution éthérée de déhydrocorydaline, préparée par décomposition du sulfate acide avec de la lessive de soude concentrée. L'éther est ensuite réduit, par distillation, à un faible volume et le reste de la solution est abandonné à la cristallisation dans un petit bécherglas recouvert

(1) *Ber. d. d. chem. G.*, t. XII, p. 523.

d'un verre de montre. Il se sépare très rapidement un corps jaune floconneux, qui semble à la loupe composé de petites aiguilles nettement cristallines, mais aussi une petite quantité d'un corps coloré en brun jaunâtre, compact. J'ai recueilli le produit de la réaction sur une assiette poreuse et trié soigneusement les cristaux colorés en jaune brun mamelonnés. Leur point de fusion n'était pas net ; ils commençaient à suinter à 120° et étaient fondus à 130° en un liquide rouge brun. Un dosage d'azote permet de décider facilement si le corps cherché s'est formé.

0,0885 gr. de substance, 7 centimètres cubes Az à 17° et 749 milligrammes.

	Calculé pour $C^{30}H^{35}Az^{3}O^{4}$	Trouvé
Az	8,4	8,9 %

Il ne peut donc subsister le moindre doute que la déhydrocorydaline a réagi réellement avec la diméthylparaphénylènediamine de la façon décrite plus haut, ce qui apporte une nouvelle preuve en faveur de la formule cétonique de la déhydrocorydaline.

Recherches pour dédoubler les corydalines optiquement inactives en leurs composants.

Dans la réduction de la déhydrocorydaline se produisent quelquefois, comme l'ont observé J. Gadamer et H. Wagner (1), deux bases inactives, isomères avec la corydaline naturelle dont l'une, la normale, fond à 135°, et la deuxième, que l'on n'obtient que dans quelques cas, fond à 158-159°. Les recherches effectuées pour dédoubler ces corydalines inactives en leurs composants optiquement actifs, n'ont réussi que pour la dernière, Gadamer avait obtenu à l'aide de l'acide bromocamphosulfonique deux sels dont l'un, par décomposition par l'ammoniaque et extraction avec de l'éther fournit une base tournant à droite et l'autre à gauche. La matière première parut trop faible pour permettre la purification des composants actifs. Mon premier travail a eu pour but de chercher les conditions dans lesquelles se forme l'alcaloïde inactif fondant à 158-159°. Mais je n'ai pas réussi, après avoir effectué certainement vingt recherches différentes et avoir varié les conditions autant que cela paraissait possible. La question est donc encore ouverte, aussi j'ai cherché avec la matière pas tout à fait pure, dont je disposais (1,55 gr.) à produire le dédoublement et à isoler les bases actives mêmes.

Dédoublement de la corydaline inactive fusible à 158-159°.

J'ai dissous les 1,55 gr. précédents dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique N/2 (4,1 c.c.), étendu d'eau et ajouté 1,4 gr. de bromocamphosulfonate d'ammonium dissous dans 20 grammes d'eau. Il s'est formé un précipité blanc, qui se dissout cependant à chaud et en même temps il s'est séparé en faible quantité un produit huileux qui s'est collé solidement aux parois du vase ; si on le reprend par l'alcool, il se transforme en cristaux brun rougeâtre dont le point de fusion (155°) montre qu'ils se composent de corydaline inactive, libre, inaltérée. Le liquide jaune clair est filtré et placé dans un dessiccateur à vide. Au bout de deux jours il se sépare des cristaux blancs, sous forme de demi-sphère ; on les recueille (1,95 gr.) et l'on évapore ensuite les eaux-mères. Les cristaux ont été pulvérisés, dissous dans l'eau et la solution concentrée au bain-marie. La première séparation de bromocamphosulfonate de corydaline (0,38 gr.) a été décomposée par l'ammoniaque dans un petit entonnoir à décantation et la base libre extraite avec du chloroforme. La solution chloroformique a été amenée à 25 centimètres cubes pour déterminer son activité optique. La solution montrait un faible pouvoir rotatoire gauche. En moyenne

$$\alpha_D = -0,6$$

La longueur du tube était de 1,886 cent. D'où l'on calcule

$$[\alpha]_D^{20} = 38°,55$$

$[\alpha]_D^{20}$ s'élève pour la corydaline naturelle à + 300°1. Mais 0,38 gr. de bromocamphosulfonate de corydaline correspondent à 0,2063 de base libre, dont la 7,78e partie aurait subi une décomposition (= 0,0333 gr.), si la rotation observée provenait d'une corydaline gauche ayant $[\alpha]_D = -300°.1$.

La deuxième cristallisation du bromocamphosulfonate de corydaline (0,39 gr.) a été traitée de la même façon. L'angle lu était de $\alpha_D = +1°,3$, d'où l'on calcule

$$[\alpha]_D^{20} = +81°,36$$

ce qui équivaudrait à une décomposition de la 3,68e partie de la base libre contenue dans 0,59 de bromocamphosulfonate de corydaline. Dans la troisième cristallisation (0,66 gr.) on a observé dans les mêmes conditions une rotation à gauche de $\alpha = -1°,3$;

$$[\alpha]_D^{20} = -48°,07$$

Il se serait ainsi produit ici une décomposition de la 6,24e partie.

J'ai réuni les deux fractions tournant à gauche, laissé évaporer le chloroforme et repris le résidu par la quantité calculée d'acide chlorhydrique N et un peu d'eau. La solution renfermant la modification droite a été traitée de la même façon. Pour provoquer un nouveau dédoublement, ces solutions chlorhydriques ont été mélangées avec la quantité calculée de bromocamphosulfonate d'ammonium (= 1/2 molécule). En décomposant le bromhydrate de corydaline formé, je n'ai pu seulement constater qu'il

(1) *Archiv. der Pharm.*, t. CCXL, p. 37 (**1902**).

ne s'était pas produit de nouveau dédoublement, le pouvoir rotatoire étant resté en substance le même.

J'ai alors cherché à me rapprocher de mon but en faisant cristalliser la base libre dans l'alcool, avec l'espoir que la partie jusqu'à présent non dédoublée, cristalliserait d'abord et que les eaux-mères renfermeraient ensuite les modifications droite ou gauche. Pour cela j'ai laissé évaporer les solutions chloroformiques et repris le résidu par un peu d'alcool. Au bout de quelque temps j'ai séparé une partie de la base libre, qui, transformée en chlorhydrate, s'est montrée optiquement inactive.

Dans ce chlorhydrate inactif, j'ai fait un dosage d'eau de cristallisation qui a montré que ce sel renferme aussi, comme le chlorhydrate de corydaline et comme celui de la corydaline inactive fusible à 135°, 2 molécules d'eau de cristallisation qui sont déjà enlevées dans le vide sur l'acide sulfurique.

0,4190 gr. ont perdu sur l'acide sulfurique dans le vide 0,030 gr.

Calculé pour $C^{22}H^{27}AzO^{4}HCl + 2H^{2}O$	Trouvé
8,1	7,2 %

Les eaux-mères devaient dès lors fournir une rotation plus forte que celle observée jusqu'à présent, puisqu'une portion inactive avait été séparée par cristallisation.

J'ai donc ajouté la quantité calculée d'acide chlorhydrique N, recueilli le chlorhydrate formé et dosé ici aussi l'eau de cristallisation dans les deux fractions :

0,2243 gr. (modification-*d*) ont perdu sur l'acide sulfurique dans le vide 0,0053 gr.

Calculé pour $C^{22}H^{27}AzO^{4}HCl + 0{,}5\ H^{2}O$	Trouvé
2,2	2,4 %

0,2220 gr. (modification-*g*) ont perdu sur l'acide sulfurique dans le vide 0,0054 gr.

Calculé pour $C^{22}H^{27}AzO^{4}HCl + 0{,}5\ H^{2}O$	Trouvé
2,2	2,4 %

Ainsi, tandis que le chlorhydrate inactif de corydaline (F. 158°) a perdu deux molécules d'eau, dans les mêmes conditions ici on n'a pu démontrer la présence que d'une demi-molécule d'eau dans les chlorhydrates qui devaient renfermer la modification droite ou la gauche. L'essai au polarimètre a fourni les résultats suivants :

0,2157 gr. (*d*) additionnés d'eau jusqu'au volume de 15 centimètres cubes ont donné à 20° et dans un tube de 2 décimètres :

$$\alpha_D = + \ 2°,45$$

$$[\alpha]_D^{20} = + \ 82°,33$$

0,2140 gr. (*l*) additionnés d'eau jusqu'à 15 centimètres cubes ont donné à 20° et dans un tube de 2 décimètres :

$$\alpha_D = - \ 2°,35$$

$$[\alpha]_D^{20} = - \ 85°19 \ (^1)$$

Des deux solutions j'ai isolé avec l'ammoniaque la base libre, qui, contrairement à la base non dédoublée, est abandonnée par l'éther non pas sous forme de poudre, mais en cristaux bien formés. Le point de fusion dans les deux cas est 152-153°. Les cristaux étant bien formés, il était peut-être possible d'observer s'ils contenaient des faces hémiédriques et de plus quel rapport ils avaient avec la forme cristalline de la corydaline naturelle. Si l'on avait réellement de la corydaline droite ou gauche, la forme cristalline devrait être la même que celle de la corydaline actuelle.

M. Sachs, privat-docent à Breslau, a eu l'amabilité d'entreprendre quelques mesures, dont je le remercie vivement. Il me communique à ce sujet ce qui suit :

« Le système cristallin de la corydaline n'est pas établi avec une certitude absolue. Il paraît cependant extrêmement vraisemblable qu'elle appartient au système monoclinique. Les cristaux se composent de faces obliques, d'une base et d'une pyramide ; ils sont allongés suivant l'axe de symétrie (forme de l'épidote). La base forme avec la face oblique un angle de 54° environ (mesuré) et avec la face de pyramide droite supérieure, un angle presque aussi grand. Cette dernière forme avec les autres faces obliques un angle de 86° environ (mesuré).

Les corydalines droite et gauche cristallisent dans le système rhombique. On a observé, dans les deux, deux faces tabulaires et deux formes prismatiques dont l'une possède un angle de 40° environ (mesuré) et l'autre un angle de 80° environ (mesuré). »

---

(1) Le pouvoir rotatoire spécifique du chlorhydrate de corydaline naturelle s'élève à

$$[\alpha]_D^{20} = + \ 259°,4$$

0,1921 gr. de corydaline (= 0,2111 gr. de chlorhydrate) ont été dissous dans 5,5 c. c. d'HCAz et amenés à 15 centimètres cubes avec de l'eau à 20° ; un tube de 2 décimètres :

$$\alpha_D = + \ 7°,3$$

De ces résultats il résulte sans équivoque que le corps que j'ai essayé, de la façon décrite ci-dessus, de dédoubler par le bromocamphosulfonate d'ammonium, ne peut pas être la corydaline racémique, car elle aurait au moins la même forme cristalline que la corydaline naturelle ; mais elle cristallise dans le système rhombique, tandis que la corydaline naturelle est monoclinique.

La molécule de corydaline renferme deux systèmes asymétriques. L'inactivité est donc due à deux causes possibles, puisqu'il ne peut s'agir ici de deux systèmes asymétriques de complète homogénéité. Ou bien, dans l'une des deux molécules du composé il y a un système droit, l'autre tournant à gauche, tandis que dans la deuxième molécule inversement, le premier est gauche et l'autre droit. Nous obtenons ainsi le schéma :



Mais il peut y avoir aussi dans la même molécule deux systèmes droits et alors l'autre molécule doit renfermer deux systèmes gauches et une inactivité s'ensuit :

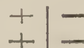


Gadamer [1] avait supposé que la corydaline inactive fusible à 135° correspondait au premier schéma et que le corps fusible à 158° et se formant quelquefois dans la réduction de la déhydrocorydaline possédait le second ; pour cette raison, d'après lui, le dédoublement du produit fondant à 158° pouvait être réalisé, tandis que le dédoublement du corps fondant à 135° offrait des difficultés, les deux systèmes se contrariant l'un l'autre.

Mes essais de dédoublement cités plus haut et les mesures cristallographiques ne m'ont pas fixé dans cette opinion ; j'ai toujours eu entre les mains des composants de faible pouvoir rotatoire. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en supposant que les relations sont précisément inverses de ce qu'avait supposé Gadamer, que par conséquent la corydaline inactive (158°) correspond au type acide tartrique inactif et au schéma :



en supposant dans la même molécule un système droit et un système gauche en même temps l'un à côté de l'autre et que la corydaline inactive (134°,5) correspondant au type acide tartrique racémique



ce qui doit rendre son dédoublement possible de quelque façon.

Essai de dédoublement de la corydaline inactive (135°) par l'acide tétraacétylquinique.

Wagner a déjà essayé de dédoubler la corydaline (135°) avec l'acide tartrique et l'acide o-bromocamphosulfonique, sans obtenir de résultat positif. Il restait encore possible d'essayer le dédoublement avec l'acide quinique. Mais on a cependant reconnu que l'acide quinique était un acide trop faible ; il ne s'est formé aucun sel ; dans les solutions des deux composants mélangés en quantités équimoléculaires, la corydaline cristallise d'abord, inaltérée, et l'acide quinique se sépare ensuite.

Suivant l'exemple de E. Fischer, qui, dans le dédoublement des amido-acides par préparation de combinaisons benzoylées, avait réussi à combiner ces dernières avec les alcaloïdes, tandis qu'avant la benzoylation il n'avait pu obtenir ce dédoublement, j'ai cherché par acétylation de l'acide quinique à arriver à former un sel avec la corydaline et éventuellement à la dédoubler.

L'acide tétraacétylquinique a été préparé suivant les données de Erwig et Königs (*Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 1461).

Pour cela on a chauffé 5 grammes d'acide quinique avec 20 centimètres cubes d'anhydride acétique et avec un petit morceau de chlorure de zinc dans un Erlenmeyer au réfrigérant à reflux. La réaction se fait très rapidement, tandis que l'acide quinique se dissout avec effervescence. On maintient encore à l'ébullition pendant 10 minutes, la solution est évaporée d'abord telle quelle dans un cristallisoir, puis amenée à sec après addition d'alcool. Pour le débarrasser du chlorure de zinc, le résidu liquide épais est repris par plusieurs fois son poids d'eau et la solution agitée avec de l'éther. L'acide est enlevé de la solution éthérée par une solution de carbonate de sodium, qui est décomposée ensuite par l'acide sulfurique étendu, puis de nouveau traitée par l'éther. Après évaporation de l'éther, l'acide reste à l'état d'une masse visqueuse, transparente, qui reprise par l'alcool se solidifie tout d'un coup en cristaux sur le bain-marie. J'ai déterminé son pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]_D^{20} = -22°,50.$$

5,120 gr. dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool donnaient une déviation de $\alpha_D = -2°,3$ dans un tube de 2 décimètres.

5 grammes de i-corydaline (135°) ont été dissous dans l'alcool et traités par la quantité moléculaire d'acide tétraacétylquinique également en solution alcoolique. Ici aussi l'on a d'abord observé une séparation de corydaline inaltérée. La solution débarrassée de cette corydaline inaltérée a été chauffée encore quelque temps en bain-marie. Le sel paraît alors s'être formé. Dans l'exsiccateur est restée finalement une masse claire, visqueuse, jaune brunâtre qui ne montrait aucune tendance à cristalliser. La cristallisation se produit, quand on la reprend par le chloroforme et qu'on additionne la solution de

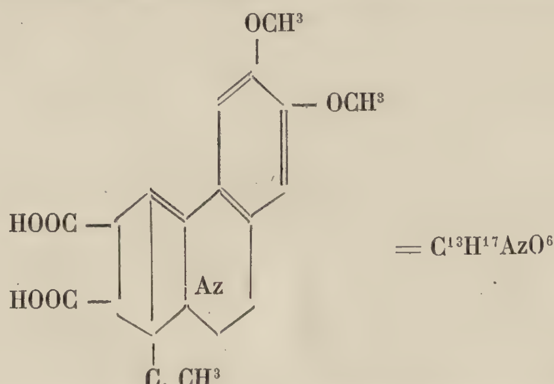
ligroïne jusqu'à ce qu'il se forme un trouble par suite de la séparation du tétraacétylquinate de corydaline. Ce sel forme une poudre jaunâtre cristalline fusible à 115-117°. J'ai recueilli deux fractions, qui ont été décomposées par l'ammoniaque et agitées avec du chloroforme. Les deux se sont montrées inactives.

Mes recherches n'ont donc pas réussi à résoudre définitivement la question de savoir ce qu'il faut considérer dans le corps fusible à 158° formé dans la réduction de la déhydrocorydaline. On ne peut supposer non plus que l'on n'a pas de corydaline, qu'un autre corps a peut-être pris naissance par départ d'un groupe méthyle, car la composition et l'action de l'iode correspondent bien à la corydaline. Les résultats de mes recherches conduisent à considérer dans la corydaline inactive fondant à 158° la i-corydaline et dans celle fusible à 135° la r-corydaline. Aussi paraîtrait-il opportun de désigner la première sous le nom de Υ-mésocorydaline et ses composants sous ceux de d et l-mésocorydalines. La dernière garderait le nom de Υ-corydaline ou corydaline racémique.

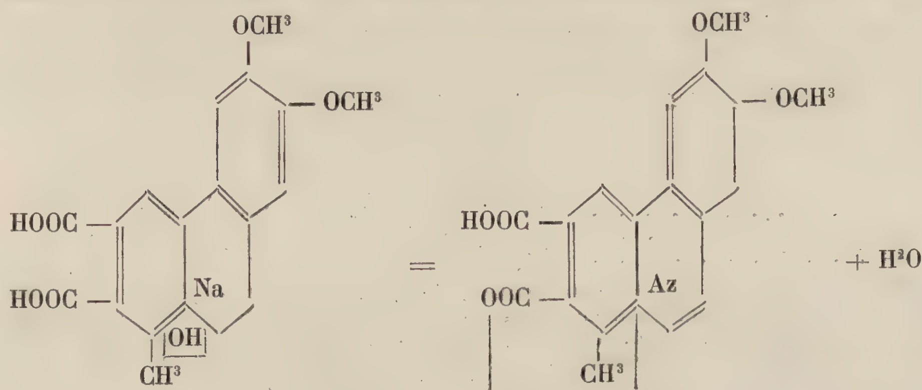
B. — Oxydation avec l'acide azotique

Acide corydinique.

En plus de la déhydrocorydaline, dans l'oxydation de la corydaline avec l'acide azotique étendu, Dobbie et Marsden [1] indiquent comme autre produit l'acide corydinique : $C^{18}H^{17}AzO^{6}$. Comme il se forme à partir de la déhydrocorydaline par décomposition d'un noyau benzénique, Dobbie et Lauder [2] ont été conduits à la formule de constitution suivante :



Mais si l'on considère la nouvelle formule de la déhydrocorydaline, on peut regarder comme vraisemblable la formule ci-dessous [3], se transformant par déshydratation en une bétaïne qui serait en même temps un acide monobasique. Cette dernière posséderait la formule empirique $C^{18}H^{17}AzO^{6}$.



La façon dont se comporte l'acide corydinique dans le titrage avec une lessive de potasse montre bien qu'il n'est pas en fait un acide bibasique dans le sens propre du mot, comme Dobbie et Lauder le supposaient. Dans le titrage il ne faut que la quantité de base qui serait nécessaire à la formation d'un sel acide ; si l'on ajoute plus de lessive de potasse, la réaction devient alcaline, comme le montrent le tournesol ou la phtaléine du phénol. Comme, de plus, l'éther méthylique de l'acide corydinique, en ce qui concerne la formation de ses sels, se comporte comme une base d'ammonium quater-

(1) *Transact. of the chem. Soc.*, **1897**, *corydaline*, part. V.
(2) *Transact. of the chem. Soc.*, **1902**, *corydaline*, part. VII.
(3) Gadamer. — *Archiv. der Pharm*, t. CCXLI, p. 632.

naire, comme je le décrirai plus loin, ce fait fournit un nouvel appui à la constitution ci dessus de l'acide corydinique.

Pour le préparer, j'ai suivi le procédé indiqué par Dobbie et Marsden (1). Deux litres d'un acide azotique étendu (1 : 20) de densité 1,42 ont été chauffés au bain-marie et l'on a ajouté peu à peu 10 grammes de corydaline. Le liquide est devenu rapidement rouge foncé et lorsque l'oxydation s'est poursuivie pendant deux à trois jours, le liquide ne donne plus de précipité avec le chlorure de platine. Dès que ce point a été atteint, j'ai laissé reposer le liquide pendant un jour dans un endroit frais. Il s'est alors séparé de petits cristaux qui après avoir été essorés paraissent colorés en rouge. La couleur rouge disparaît après un lavage à l'eau distillée, pour faire place à un jaune pur. Cependant une grande partie de l'acide corydinique passe dans la solution. L'acide azotique est enlevé par des lavages répétés et par recristallisation de l'acide corydinique dans l'eau. Les rendements de 30 % environ de la corydaline employée, indiqués par Dobbie et Marsden, concordent avec mes résultats.

Avec 30 grammes de corydaline j'ai obtenu 9,8, gr. une autre fois 10,1 gr. d'acide corydinique pur. Par recristallisation dans l'eau bouillante, dans laquelle, d'après mes observations, il est assez difficilement soluble, j'ai remarqué que l'acide se présentait sous deux formes cristallines différentes, une fois en cristaux rhomboédriques transparents et ensuite en petites aiguilles, fines, jaunes, non transparentes, qui adhéraient fréquemment à la première forme cristalline. Le point de fusion des rhomboèdres transparents était de quelques degrés plus élevé ; tandis que les aiguilles fondaient à 218°, ils présentaient un point de fusion de 224°. Comme les cristaux sont très petits et se trouvent le plus souvent l'un à côté de l'autre, on n'a pas réussi à en trier de plus grandes quantités. Dans tous les cas, si l'on dissout l'acide dans de la lessive de potasse et qu'on le met de nouveau en liberté par un acide minéral, les deux formes fournissent les mêmes lamelles jaunes fusibles uniquement à 218°. Si l'on refroidit une solution tout à fait lentement, on n'obtient que des cristaux compacts, brun jaunâtre. Du dosage de l'eau de cristallisation, que j'ai alors effectué, il résulte que cette forme cristalline ne renferme qu'une molécule d'eau, tandis que les aiguilles jaunes en contiennent deux.

Dosages de l'eau de cristallisation (aiguilles jaunes) :

1. 0,3843 gr. desséchés à 100° dans le vide ont perdu 0,0367 gr.
2. 0,4173 gr. ont perdu dans les mêmes conditions 0,0410 gr.
3. 0,1956 gr. ont perdu dans les mêmes conditions 0,0184 gr.
4. 0,2425 gr. (des rhomboèdres) ont perdu dans les mêmes conditions 0,0119 gr.
5. 0,2195 gr. (des rhomboèdres) ont perdu dans les mêmes conditions 0,0110 gr.

	Calculé pour $C^{18}H^{17}AzO^6 + 2H^2O$	Trouvé 1	2	3
H^2O	9,5	9,5	9,8	9,4 %

	Calculé pour $C^{18}H^{17}AzO^6 + 1H^2O$	Trouvé 4	5
H^2O	5,0	4,9	5,0 %

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

1. 0,1478 gr. (aiguilles privées de l'eau de cristallisation) ont donné 0,4327 gr. CO^2 et 0,0865 gr. H^2O.
2. 0,1858 gr. (aiguilles privées de l'eau de cristallisation) ont donné 0,4310 gr. CO^2 et 0,0865 gr. H^2O.
3. 0,1782 gr. (aiguilles privées de l'eau de cristallisation) ont donné 0,4113 gr. CO^2 et 0,0813 gr. H^2O.
4. 0,2030 gr. (rhomboèdres, privés d'eau de recristallisation) ont donné 0,4698 gr. CO^2 et 0,0945 gr. H^2O.
5. 0,2022 gr. (aiguilles, privées d'eau de cristallisation) ont donné 6,8 c. c. de Az à 11° et 760 millimètres.

	Calculé pour $C^{18}H^{18}AzO^6$	Trouvé 1	2	3	4	5	
C	62,9	62,8	62,3	62,9	63,1	—	%
H	5,0	5,1	5,3	5,1	5,2	—	»
Az	4,1	—	—	—	—	4,0	»

D'après Dobbie et Marsden, l'acide corydinique cristallise avec une demi-molécule d'eau ; d'après mes recherches, avec deux molécules et avec une seule. Ces expérimentateurs ont aussi titré l'acide avec de la potasse et trouvé que la fin de la réaction est nettement marquée par l'emploi de phtaléine du phénol ou du tournesol et que la quantité de KOH employée correspond précisément à celle qui est nécessaire pour la formation d'un sel acide. J'ai effectué aussi ce dosage et trouvé que le nombre de centimètres cubes de KOH N/10 employés s'accorde mieux avec un acide cristallisé avec deux molécules d'eau qu'avec une demi-molécule.

I

0,1953 gr. d'acide corydinique exigent pour être saturés 5,1 c. c. de KOH N/10.

Calculé pour $C^{18}H^{17}AzO^6 + 2H^2O$	5,16 centimètres cubes de KOH N/10
» $C^{18}H^{17}AzO^6 + 1/2H^2O$	5,54 » »

(1) *Transact. of the chem. Soc.*, **1897**, *corydaline*, part. V.

II

0,1831 gr. d'acide corydinique exigent pour être saturés 4,85 c. c. de KOH N/10.

Calculé pour	$C^{18}H^{17}AzO^6 + 2H^2O$	4,82 centimètres cubes de KOH N/10
»	$C^{18}H^{17}AzO^6 + 1/2H^2O$	5,19 » »

III

0,2478 gr. d'acide corydinique exigent pour être saturés 6,5 c. c. de KOH N/10.

Calculé pour	$C^{18}H^{17}AzO^6 + 2H^2O$	6,53 centimètres cubes KOH de N/10
»	$C^{18}H^{17}AzO^6 + 1/2H^2O$	7,03 » »

Préparation de l'iodhydrate de l'éther méthylique de l'acide corydinique.

L'éthérification des deux groupes carboxyles en question devait essentiellement me fournir une confirmation de la formule que j'ai établie pour l'acide corydinique. Si le produit de la réaction se comportait comme une base quaternaire par traitement à l'iodure de méthyle, l'exactitude de la formule se trouverait démontrée.

Pour obtenir l'éther, j'ai procédé de la façon suivante :

1 gramme d'acide corydinique a été mis en suspension dans 50 centimètres cubes d'alcool méthylique et l'on a dirigé dans le mélange de l'acide chlorhydrique gazeux sec. L'acide corydinique se dissout très rapidement ; après filtration et évaporation, il se sépare des aiguilles jaune pur, en forme de houppes, fusibles à 218°, se composant donc d'acide corydinique inaltéré. J'ai obtenu le même insuccès, en employant l'alcool éthylique à la place d'alcool méthylique. J'ai alors cherché à préparer cet éther d'une autre façon.

J'ai dissous 6 grammes de KOH dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique et j'ai déterminé le titre de la solution avec l'acide chlorhydrique normal (0,0273 gr. de KOH dans 1 centimètre cube). Dans 3 centimètres cubes de cette solution de potasse, j'ai dissous 0,5 gr. d'acide corydinique, j'ai ajouté un faible excès d'iodure de méthyle et chauffé le mélange en tube scellé à 80-90°. Après refroidissement, le contenu du tube se composait d'un liquide coloré en brun rouge qui, après évaporation, a abandonné des cristaux colorés en rouge brun foncé, disposés en rosaces. Pour enlever l'iode libre et décomposer le périodure formé, les cristaux ont été dissous dans l'alcool méthylique et l'on a dirigé dans la solution un peu d'acide sulfhydrique. La couleur est devenue plus claire et, après filtration, j'ai obtenu des cristaux jaune rougeâtre, facilement solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool et l'eau insolubles dans l'éther. Ils fondaient à 100°.

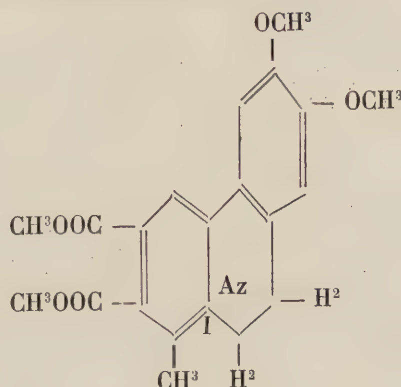
L'analyse a fourni les résultats suivants :

0,3455 gr. ont perdu sur l'acide sulfurique 0,0420 gr.
0,3200 gr. ont donné 0,1304 gr. d'AgI.

Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6I + 4H^2O$		Trouvé
H^2O	12,6	12,2 %

Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6I + 4H^2O$		Trouvé
I	22,2	22,0 %

C'est donc là l'iodure de l'éther diméthylique cherché, de formule :



Chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide corydinique.

On l'obtient à l'aide de l'iodhydrate, en dissolvant ce dernier et en le traitant après addition d'acide chlorhydrique par du chlorure d'argent humide, fraîchement précipité. Après filtration de l'iodure d'argent formé et après évaporation prudente de la solution au bain-marie, le chlorhydrate se sépare sous forme de lamelles minces, colorées en jaune rougeâtre. Il est très facilement soluble aussi bien dans l'eau que dans l'alcool.

Les analyses effectuées ont fourni les résultats suivants :

0,2606 gr. ont perdu à 100° 0,0554 gr. = 21,3 %.

1. 0,1976 gr. du sel séché à 100° ont donné 0,0380 gr. d'AgCl.

2. 0,2325 gr. de sel séché à 100° ont donné 0,0455 gr. d'AgCl.

Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6Cl$	Trouvé 1	Trouvé 2
8,7	4,7	4,8 %

Ce singulier résultat m'a amené à penser qu'une décomposition s'est déjà produite dans la dessiccation à 100° ; aussi ai-je alors séché le sel sur l'acide sulfurique et répété le dosage de chlore dans le sel hydraté.

0,2985 gr. ont perdu sur l'acide sulfurique 0,0575 gr.

Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6Cl + 4 H^2O$	Trouvé
18,0	19,3 %

0,2602 gr. du sel renfermant de l'eau de cristallisation ont donné 0,0765 gr. d'AgCl :

Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6Cl + 4 H^2O$	Trouvé
7,4	7,3 %

Ces résultats confirment l'hypothèse ci-dessus. Mais le phénomène reste toujours surprenant, l'éther diméthylique étant une base quaternaire, et ne peut s'expliquer qu'en supposant qu'à 100° le sel perd du chlorure de méthyle avec formation de bétaïne.

Les recherches faites pour isoler le nitrate du liquide filtré dans le dosage de chlore, n'ont conduit qu'à l'acide corydinique, par suite d'une saponification.

Chloroplatinate de l'éther méthylique de l'acide corydinique.

En traitant une solution du chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide corydinique par du chlorure de platine, on obtient le chloroplatinate très rapidement en fines aiguilles jaunes, ou bien sous forme d'un précipité rouge jaunâtre qui devient cristallin au bout de quelque temps. Ce sel est très peu soluble dans l'eau.

0,2128 gr. ont perdu à 100° 0,0062 gr.

	Calculé pour $(C^{20}H^{22}AzO^6)^2PtCl^6 + 2 H^2O$	Trouvé
H^2O	3,0	2,9 %

0,2066 gr. du sel séché à 100° ont laissé dans la calcination 0,0350 gr. de Pt.

	Calculé pour $(C^{20}H^{22}AzO^6)PtCl^2$	Trouvé
Pt	16,9	16,9 %

Sel d'or de l'éther méthylique de l'acide corydinique.

Le sel d'or se produit en traitant une solution du chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide corydinique par le chlorure d'or et forme un précipité floconneux jaune. Il cristallise dans l'alcool acidulé sous forme de têtes d'épingles et fond à 145°.

0,1670 gr. n'ont pas perdu de poids soit sur l'acide sulfurique, soit quand on les dessèche à 100°, la calcination a donné 0,0463 gr. d'où :

	Calculé pour $C^{20}H^{22}AzO^6$. Cl. $AuCl^3$	Trouvé
Au	27,7	27,7 %

Essai de préparation de l'éther éthylique de l'acide corydinique.

J'ai cherché à préparer l'éther éthylique de l'acide corydinique de la même façon que l'éther méthylique. J'ai préparé une lessive de potasse avec de l'alcool absolu et déterminé son titre avec de l'acide chlorhydrique normal, j'ai pris de cette solution un peu plus que la quantité moléculaire et, après dissolution de 1 gramme d'acide corydinique, j'ai ajouté un faible excès d'iodure d'éthyle soigneusement rectifié, puis chauffé le tout en tube scellé à 120° pendant quelques heures. Après refroidissement le contenu du tube se composait d'un liquide brun rouge qui après traitement avec l'acide sulfhydrique abandonnait par évaporation un corps cristallisé jaunâtre, qui devait être l'iodhydrate de l'éther éthylique de l'acide corydinique. Son point de fusion est de 112°. On n'a pas pu faire le dosage d'iode, car en essayant de faire recristalliser le produit dans l'alcool, il s'est saponifié immédiatement.

Action de l'acide iodhydrique concentré sur l'acide corydinique.

Dobbie et Marsden ont obtenu, dans l'action de l'acide iodhydrique concentré sur l'acide corydinique, un corps analogue à un phénol. Les deux groupes méthoxylés contenus dans l'acide corydinique sont remplacés dans ce corps par des groupes hydroxyles.



$$C^{14}H^9Az\,(OCH^3)^2(COOH)^2 \longrightarrow C^{14}H^9Az\,(OH)^2(COOH)^2$$

Pour sa préparation, j'ai suivi le procédé suivant : 1 gramme d'acide corydinique a été chauffé pendant 1 heure dans un petit ballon avec 20 grammes d'acide iodhydrique (ébullition à 127°), au réfrigérant à reflux. Au fond du petit ballon se sépare un corps cristallisé coloré en brun jaune. Il est encore plus difficilement soluble dans l'eau que l'acide corydinique. Il lui ressemble beaucoup par la couleur et la forme cristalline. Il fond à 278°, au-dessus de 200° il devient rouge brun foncé ; chauffé davantage il devient encore plus foncé jusqu'à ce qu'il fonde à cette température avec décomposition. La couleur rouge brun, avec laquelle il se dissout dans les alcalis, est caractéristique. Celle-ci cause un réel préjudice dans le titrage avec KOH N/10 pour l'observation de la fin de la réaction.

0,2625 gr. ont perdu à 100° 0,0302 gr.
0,2352 gr. de la substance desséchée ont donné 0,0880 H^2O et 0,5238 gr. CO^2.

Calculé pour $C^{14}H^9Az(OH)^2(COOH)^2 + 2H^2O$		Trouvé
H^2O	10,3	11,5 %

Calculé pour $C^{14}H^9Az(OH)^2(COOH)^2$		Trouvé
C	60,9	60,7 %
H	4,1	4,2 »

0,1973 gr. ont été dissous dans 500 grammes d'eau bouillante et titrés avec KOH N/10, la phtaléine du phénol servant d'indicateur. On ne peut observer un changement net et brusque de la couleur. Après addition de 11,5 c. c. de KOH N/10 la couleur jaune pur est devenue brun rougeâtre et l'on pouvait bien supposer que c'était la fin de la réaction. Le calcul pour $C^{14}H^9Az(OH)^2(COOH)^2 + 2H^2O$ indique 11,23 c. c. de KOH N/10 si l'acide fonctionne comme bibasique. C'est donc ici évidemment le cas, et c'est d'autant plus remarquable, que l'acide corydinique ne réagit que comme acide monobasique. Mais cette différence s'explique par le fait qu'ici l'un des groupes phénoliques libres forme avec l'hydroxyle basique une phénolbétaïne et les deux groupes carboxyles sont donc disponibles pour former des sels.

Essai de réduction de l'acide corydinique.

La réduction de l'acide corydinique pouvait, par addition d'hydrogène et suppression des doubles liaisons dans le noyau renfermant les carboxyles, fournir un corps susceptible d'être éventuellement dédoublé en composants actifs et ayant perdu la coloration jaune ; dans les composés de structure analogue, en effet, comme le méthyliodure de tarconine, l'iodure de berbérine, la déhydroberbérine, qui se transforment par réduction avec addition de quatre atomes d'hydrogène en dérivés hydrogénés correspondants incolores, la coloration jaune doit être d'après Bruns [1], attribuée à la double liaison entre les deux atomes de carbone voisins de l'atome d'azote. Si la double liaison disparaît, il se forme des corps incolores. L'acide corydinique devait se comporter de même.

Contrairement à l'acide corydinique, son produit de réduction serait un acide réellement bibasique.

Pour le préparer, j'ai opéré de la façon suivante : 1 gramme d'acide corydinique a été dissous dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et cette solution additionnée de zinc en morceaux. Le dégagement d'hydrogène a été entretenu pendant un jour en chauffant au bain-marie et ajoutant de nouvelles quantités d'acide sulfurique étendu. La couleur d'abord jaune pur a alors complètement disparu et la solution est devenue complètement incolore. On l'a évaporée à sec dans une capsule en porcelaine avec le zinc non encore dissous et le résidu a été bouilli avec de l'alcool absolu au réfrigérant à reflux. Le sulfate de zinc dissous dans l'alcool se précipite dans l'évaporation et est ensuite séparé par filtration. On dirige ensuite dans la solution de l'acide sulfhydrique pour décomposer le sel de zinc de l'acide hydrocorydinique formé, le sulfure de zinc est séparé par filtration et l'on évapore de nouveau la solution ; à la longue se séparent de la masse brun foncé visqueuse, des cristaux qui par recristallisation dans l'eau fondent à 245°. Comme le rendement était ici très faible, j'ai essayé de réduire l'acide corydinique par l'étain et l'acide chlorhydrique. La décoloration se produit encore, et par conséquent aussi la réduction. Je n'ai cependant pas réussi à isoler l'acide hydrogéné.

Autres produits d'oxydation

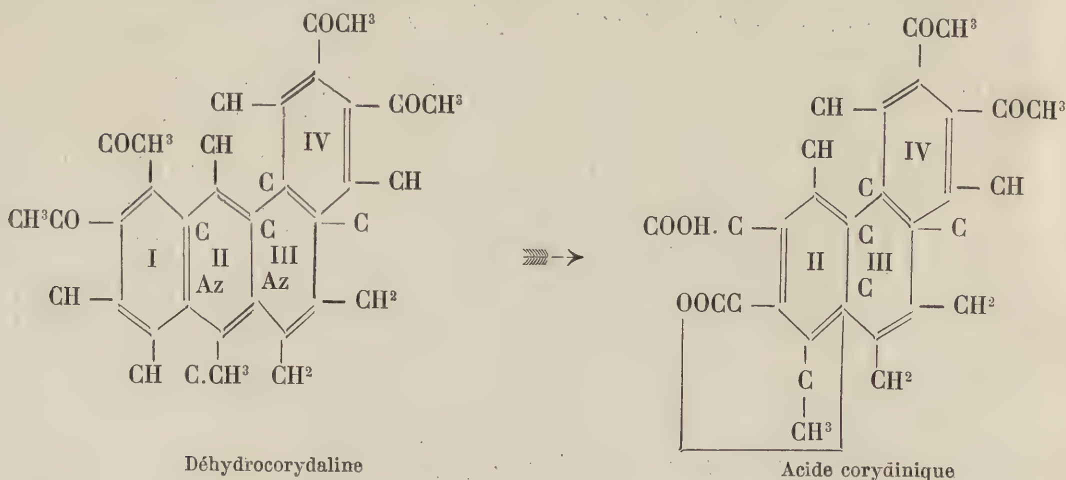
Dans l'oxydation de la corydaline par l'acide azotique étendu bouillant, il se forme encore, d'après Dobbie et Marsden, à côté de l'acide corydinique, de l'acide oxalique et de l'acide méthylpiridinetricarbonique. Le premier peut être caractérisé de la façon ordinaire dans les eaux-mères colorées en rouge de l'acide corydinique. Si l'on traite par le chlorure de calcium l'eau-mère rendue ammoniacale, au bout de quelque temps, il se forme un fin précipité blanc d'oxalate de calcium, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

Malgré les plus grands efforts, je n'ai pu réussir à isoler l'acide méthylpyridine tricarbonique. J'ai neutralisé les eaux-mères que j'avais en abondance à ma disposition, en partie avec de l'ammoniaque, en partie avec du carbonate de baryum et précipité chacune de ces fractions aveç de l'acétate neutre de plomb. On obtient de très volumineux précipités colorés du rouge brunâtre au jaune pur que l'on recueille, qu'on lave bien et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. L'évaporation de la solution fournit des lamelles jaune rouge qui deviennent jaune pur par recristallisation et dont le point de fusion et les réactions caractéristiques correspondent à l'acide corydinique.

(1) *Inaug.-Diss.*, Marburg, 1903 (voir aussi *Arvhiv. de Pharmacie*, fasc. I, 1905).

Oxydation de l'acide corydinique par le permanganate de potassium.

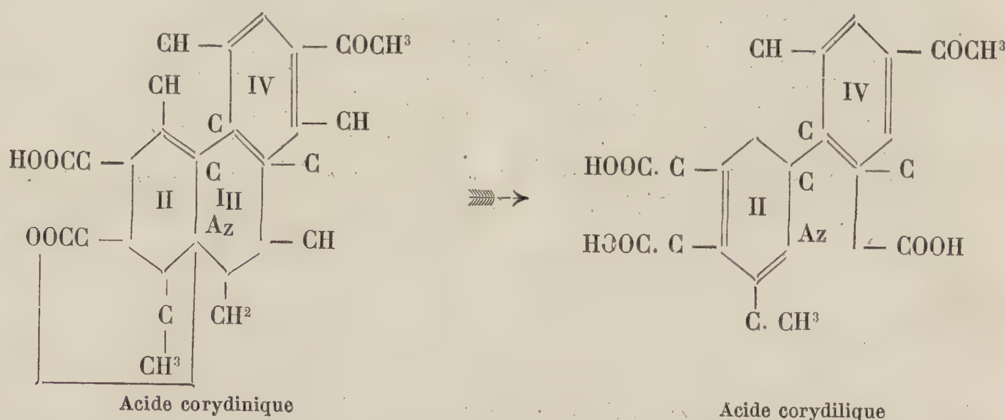
Dans l'oxydation de l'acide corydinique par une solution bouillante de permangate de potassium, Dobbie et Marsden [1] ont obtenu de l'acide corydilique, de l'acide m-hémipinique et de l'acide méthyl-pyridine tricarbonique. De même que l'acide corydinique se produit en partant de la déhydrocorydaline par destruction du noyau marqué I dans la formule suivante :



Déhydrocorydaline

Acide corydinique

de même l'acide corydilique dérive de l'acide corydinique par dédoublement du noyau III :



Acide corydinique

Acide corydilique

Dobbie et Marsden donnent pour la préparation de l'acide corydilique des instructions très exactes auxquelles je me suis en général conformé. Dans ce but j'ai dissous 13 grammes de permanganate de potassium dans 1 300 grammes d'eau, j'ai chauffé à l'ébullition et ajouté peu à peu 3 grammes d'acide corydinique. J'ai trouvé que la totalité du permangate de potassium était ainsi consommée, tandis que Dobbie et Marsden, par l'emploi de 13 grammes, en avaient encore un excès. Lorsque dans de nouvelles recherches j'ai ajouté l'acide corydinique en une seule fois, j'ai pu aussi employer un excès de permanganate de potassium et le rendement en acide corydilique s'est montré meilleur que dans les premiers essais.

On a continué à chauffer jusqu'à disparition presque complète de la coloration jaune de la solution, qui se produit surtout au début, après avoir enlevé l'excès de permanganate de potassium par un peu d'alcool. On y arrive au bout d'une heure environ. Le peroxyde de manganèse qui se sépare est filtré et la solution claire, incolore est traitée dans une capsule en porcelaine par une solution d'acétate de plomb neutre en excès. Le précipité formé était d'un blanc pur et très volumineux et l'on ne peut le séparer du liquide qu'avec difficulté. Je l'ai laissé déposer un jour, essoré dans un entonnoir de Büchner, puis lavé avec un peu d'eau froide. On l'a ensuite broyé dans une capsule de porcelaine avec de l'eau et étendu ensuite avec une plus grande quantité d'eau. On y dirige alors dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'un essai filtré ne donne plus de sulfure de plomb. Par évaporation de la solution, il se forme de petites aiguilles cristallines blanches, fusibles à 228°. Le rendement s'élève à 21 °/₀ environ. Avec 18 grammes d'acide corydinique, j'ai obtenu 3,8 gr. d'acide corydilique. L'acide se caractérise par son insolubilité dans les solvants ordinaires et ne se dissout pas dans

(1) *Transact. of the chem. soc.*, **1897**, p. 663.

beaucoup d'eau bouillante. Il est facilement soluble dans les alcalis comme l'acide corydinique et les acides minéraux forts le remettent en liberté.

Dobbie et Lauder (1) ont fait remarquer qu'il est difficile de séparer l'acide corydilique de l'acide méthylpyridinetricarbonique simultanément formé. Aussi l'ai-je fait recristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante avant de l'analyser.

Dosages de l'eau de cristallisation.

1. 0,1238 gr. ont perdu sur l'acide sulfurique, dans le vide, puis à 100°, 0,0122 gr.
2. 0,1417 gr. ont perdu dans les mêmes conditions 0,0130 gr.
3. 0,1995 gr. ont perdu dans les mêmes conditions 0,0174 gr.
4. 0,2157 gr. ont perdu dans les mêmes conditions 0,0212 gr.

	Calculé pour $C^{17}H^{15}AzO^{8} + 2H^{2}O$	Trouvé 1	2	3	4
$H^{2}O$	9,1	9,8	9,2	8,7	9,8 %

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

1. 0,1826 gr. (sans eau de cristallisation) ont donné 0,0733 $H^{2}O$ et 0,3754 gr. CO^{2}.
2. 0,1246 gr. (sans eau de cristallisation) ont donné 0,0489 $H^{2}O$ et 0,2577 gr. CO^{2}.
3. 0,1825 (sans eau de cristallisation ont donné 6,1 c. c. 1 Az à 12° et sous 753 millimètres.

	Calculé pour $C^{17}H^{15}AzO^{8}$	Trouvé 1	2	3
C	56,5	56,1	56,7	— %
H	4,2	4,5	4,4	— »
Az.	3,9	—	—	3,9 »

D'après mes analyses, l'acide corydilique cristallise avec deux molécules d'eau, tandis que Dobbie et Marsden n'indiquent pas de teneur en eau de cristallisation. Le résultat du titrage avec la potasse N/10 confirme la teneur en eau de cristallisation et démontre également l'absence de l'acide pyridine tricarbonique. La réaction prend fin quand les trois atomes d'hydrogène des carboxyles sont remplacés par K, la phtaléine du phénol servant d'indicateur.



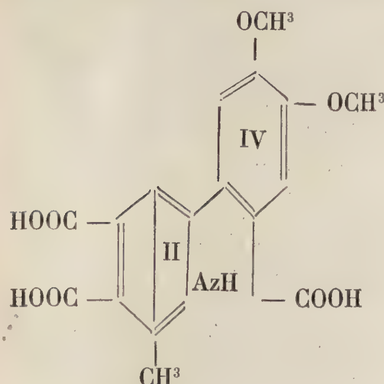
$$(C^{17}H^{15}AzO^{8} + 2H^{2}O) + 3KOH = C^{17}H^{12}K^{3}AzO^{8} + 5H^{2}O$$

0,1964 gr. d'acide corydilique ont exigé 14,75 c. c. de KOH N/10.

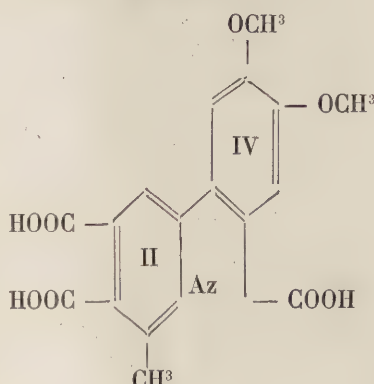
	Calculé pour $C^{17}H^{15}AzO^{8} + 2H^{2}O$	$C^{17}H^{15}AzO^{8}$
KOH	14,83 centimètres cubes	16,31 centimètres cubes

Préparation de l'iodométhylate de l'éther méthylique de l'acide corydilique $C^{20}H^{21}AzO^{8}.CH^{3}I$.

D'après Dobbie et Lauder nous devons voir dans l'acide corydilique un acide tribasique, qui a en même temps le caractère d'une base secondaire, ce qui exprime la formule supposée par eux :



Mais, par analogie avec la formule que j'ai établie pour la déhydrocorydaline et l'acide corydinique, nous devons donner à l'acide corydilique la formule suivante :



Par suite l'acide corydilique se présente comme un acide tribasique et une base tertiaire. La façon dont se comporte l'acide corydilique ou son éther méthylique vis-à-vis des iodures alcooliques permet d'établir facilement laquelle de ces deux formules est la vraie. Si deux groupes CH^{3} se portent à côté de l'atome d'Az, on a une base secondaire, si un seul groupe CH^{3} s'y porte, on a une base tertiaire. Les analyses ont tranché la question dans ce dernier sens.

J'espérais obtenir le corps cherché en éthérifiant les trois carboxyles de l'acide corydilique et chauffant en tube scellé avec un excès d'iodure de méthyle.

(1) *Transact. of the chem. soc.*, (**1902**), t. LXXXI, p. 155.

Dans ce but j'ai préparé une solution de 6 grammes de potasse dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique et déterminé la teneur vis-à-vis de l'acide chlorhydrique normal. J'ai dissous ensuite 1 gramme d'acide corydilique dans un tube, dans la quantité moléculaire de la solution potassique ci-dessus, et ajouté 2 grammes d'iodure de méthyle. Le tube scellé a été chauffé à 80-90°. Après refroidissement le contenu se composait d'un liquide jaune clair qui, après évaporation, a abandonné des cristaux jaune citron, rangés en colonnes groupées en forme d'étoiles Ce composé fond à 142° avec écume. Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'alcool méthylique, tandis qu'il ne se dissout dans l'eau qu'à chaud.

L'équation suivante donne peut-être une idée claire de la réaction :



$$(C^{17}H^{15}AzO^{8} + 2\,H^{2}O) + 3\,KOH + 4\,CH^{3}I = C^{20}H^{21}AzO^{8}.\,CH^{3}I + 3\,KI + 5\,H^{2}O$$

A l'analyse le corps a donné les nombres suivants :

0,2324 gr. ont perdu 0,002 gr. dans l'essiccateur à vide, perte qui a bien dû provenir d'humidité inhérente.

0,2280 gr. de substance ont donné 0,0968 gr. d'AgI.

	Calculé pour $C^{20}H^{21}AzO^{8}CH^{3}I$	Trouvé
I	23,27	22,9 %

Du liquide filtré dans le dosage d'iode si l'on enlève l'argent en excès par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore la solution jusqu'à un faible volume, on retire le nitrate qui cristallise en colonnes rhombiques, faiblement colorées en jaune, et fondant à 102°

0,2177 gr. ont perdu dans le vide sur l'acide sulfurique 0,015 gr.

Calculé pour $C^{21}H^{24}AzO^{8}.AzO^{3} + 2\,H^{2}O$	Trouvé
6,93	6,9 %

0,2020 grammes ont donné 0,0994 $H^{2}O$ et 0,3858 grammes CO^{2}.

	Calculé pour $C^{21}H^{24}AzO^{8}.AzO^{3}$	Trouvé
C	52,36	52,1 %
H	5,23	5,5 »

Ces données prouvent la nature tertiaire de l'azote dans l'acide corydilique et par suite la formule que j'ai établie.

Autres produits d'oxydation

Des eaux-mères de l'acide corydilique Dobbie et Marsden ont pu isoler deux substances, un corps fondant à 172° qu'ils ont pu caractériser comme acide m-hémipinique par transformation en éthylimide qui fondait nettement à 228° et de plus un acide méthylpyridinetricarbonique qui fondait à 208°.

J'ai également rencontré dans les eaux-mères des corps qui avaient ces points de fusion, cependant leurs quantités étaient si faibles qu'il ne m'a pas été possible de les analyser, pas plus que leurs sels. Le corps fusible à 208° formait des cristaux incolores prismatiques qui étaient facilement solubles dans l'eau bouillante. La solution aqueuse donne avec le sulfate ferreux une coloration brun rouge. Traitée par le chlorure de baryum, la solution neutralisée reste claire à froid, tandis qu'à chaud le sel de baryum se sépare cristallin et blanc. Avec le nitrate d'argent il s'est aussi produit un précipité blanc cristallin. Toutes ces réactions ont été indiquées par Dobbie et Marsden comme caractéristiques de l'acide méthylpyridinetricarbonique qui prend naissance dans l'oxydation de la corydaline, de sorte que cet acide devait aussi s'être formé ici.

L'acide méta-hémipinique a pu être caractérisé de la façon suivante. La différence des points de fusion qui lui sont attribués est très caractéristique ; j'ai observé le point de fusion 172° aussi bien que 185° et 195° pour le corps paraissant homogène.

Ces différents points de fusion ont été indiqués non seulement par Dobbie et Lauder (1) mais aussi par Goldschmiedt qui a obtenu l'acide m-hémipinique en partant de la papavérine et a pu constater ici aussi une différence de plus de 20° suivant la façon de le chauffer.

La quantité de l'acide m-hémipinique obtenu ne suffisait pas pour une analyse élémentaire, mais comme les quelques cristaux étaient très bien formés, on avait la possibilité de les identifier cristallographiquement, d'autant plus que les acides hémipinique et m-hémipinique ont été mesurés. Tandis que l'acide hémipinique cristallise dans le système monoclinique, l'acide m-hémipinique appartient au système rhombique.

M. Sachs, privat-docent à Breslau, a eu l'amabilité d'effectuer cette recherche cristallographique et m'a communiqué les résultats suivants :

« Le système cristallin des cristaux en question est le système rhombique. On a observé deux formes tabulaires et deux formes prismatiques ; de ces dernières, l'une n'a pu être mesurée avec certitude, l'autre forme un angle de 40° environ Si l'on considère celle-ci comme prisme vertical, les cristaux deviennent identiques avec ceux de l'acide m-hémipinique (*mm* = 40°8) (2). On doit par suite considérer les faces tabulaires comme base et comme face oblique, tandis que l'on a observé dans les cristaux

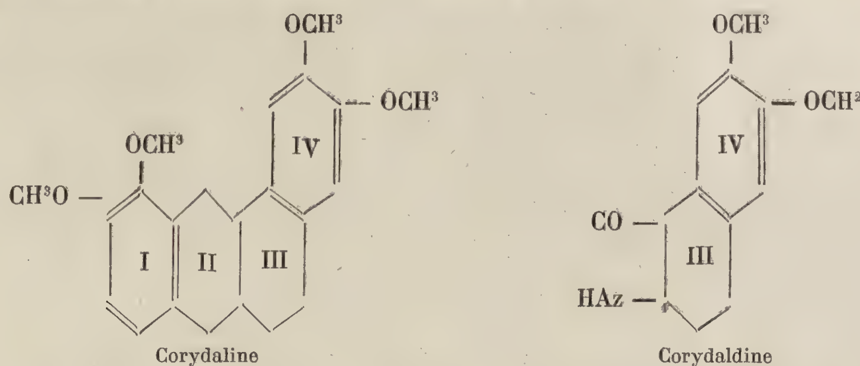
(1) *Transact. of the chem. soc.*, **1894**, *Corydaline*, part. IV.
(2) Brczina. — *Monatshefte f. Chemie*, t. IX, p. 770.

mesurés de l'acide m-hémipinique la base et les faces allongées, ce qui constitue seulement une différence dans le mode de formation des cristaux, mais non aucune divergence fondamentale.

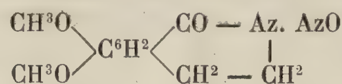
Ceci établit donc l'identité de l'acide m-hémipinique et confirme les travaux de Dobbie et Lauder.

C. — Oxydation de la corydaline par le permanganate de potassium a froid.

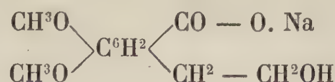
De même que d'après H. Perkin [1] l'oxydation de la berbérine fournit l'anhydride de l'acide ω-aminoéthylpipéronylcarbonique, de même d'après Dobbie et Lauder l'oxydation de la corydaline par le permanganate de potassium à froid forme, par destruction des noyaux I et II, un composé analogue, qu'ils ont appelé corydaldine :



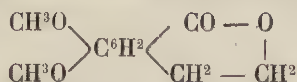
La corydaldine diffère de l'anhydride ω-aminoéthylpipéronylcarbonique de Perkin en ce qu'elle renferme deux groupes méthoxyles à la place de deux groupes dioxyméthyléniques. En traitant la corydaldine par l'acide nitreux, les auteurs anglais ont obtenu un dérivé nitrosé



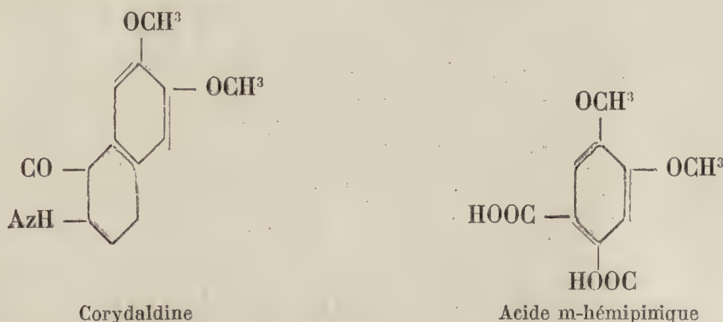
qui, chauffé avec de la lessive de soude, se transforme en un sel de soude



ce dernier traité par l'acide chlorhydrique fournit l'anhydride suivant :



A l'aide de cet anhydride, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, Dobbie et Lauder ont obtenu de l'acide m-hémipinique. L'acide m-hémipinique dérive donc ici du noyau benzénique de la chaîne isoquinoléique de la corydaldine.



Par la préparation de la corydaldine, Dobbie et Lauder ont démontré la présence d'un noyau isoquinoléique dans la corydaline et apporté par conséquent une nouvelle preuve pour la grande analogie de cet alcaloïde avec la berbérine, la narcotine, la papavérine et l'hydrastine.

(1) *Journ. of the chem. soc.*, t. LVII, p. 1013 (1890).

Pour préparer la corydaldine j'ai opéré d'après les données de Dobbie et Lauder [1].

10 grammes de corydaline ont été peu à peu broyés dans un mortier avec 1 litre d'eau et ce mélange a été placé dans un vase cylindrique et haut. 18 grammes de permanganate de potassium ont été dissous dans un 1/2 litre d'eau et l'on a fait couler peu à peu cette solution à l'aide d'un entonnoir à robinet dans le mélange de corydaline et d'eau que l'on maintient en mouvement constant à l'aide d'un mélangeur. On règle l'écoulement du permanganate de façon que le tout soit ajouté en 48 heures environ. Le peroxyde de manganèse qui se précipite d'où j'ai retiré, du reste, la corydaline inaltérée par traitement à l'alcool, a été séparé par filtration et la solution incolore a été évaporée.

Lorsqu'elle a été réduite à 200 grammes environ, je l'ai épuisée avec du chloroforme dans un appareil à extraction d'après Katz. J'ai évaporé cet extrait dans une capsule plate devant la soufflerie. Il reste un résidu gommeux, coloré en brun jaunâtre, d'où l'on retire la corydaldine par traitement à l'eau froide. Cette solution est quelquefois brune et placée dans un exsiccateur, elle abandonne des cristaux qui fondent à 171°. Le rendement s'est élevé à 0,41 gr. Le résidu gommeux, épuisé avec l'eau, a alors été dissous dans l'alcool et fournit ainsi encore 0,2 gr. de cristanx fusibles à 171°, de sorte qu'avec 10 grammes de corydaline j'ai obtenu 0,61 gr. de corydaldine. Dans une deuxième opération conduite de la même façon, le rendement a été un peu meilleur et s'est élevé à 0,82 gr.

Le rendement est donc de 6 à 8 %, tandis que Dobbie et Lauder ont indiqué de 4 à 5 %. Par de nombreuses recristallisations dans l'alcool, j'ai obtenu la corydaldine en cristaux très bien formés, fortement réfrigents, qui paraissent colorés presque en violet comme une améthyste. Mais ils n'ont pas le point de fusion indiqué par Dobbie et Lauder et étaient déjà fondus à 173°.

J'ai isolé quelques cristaux particulièrement bien formés et je les ai fait croître dans une solution alcoolique de corydaldine.

M. Sachs, a eu l'amabilité de les mesurer comme les précédents :

Système cristallin : monosymétrique.

$$a : b : c = 1,6181 : 1 : 2,7827 ; \beta = 125°,52$$

Formes observées :

$$c = [001], \quad a = [100], \quad m = [110], \quad n = [011], \quad x = [101]$$

Les cristaux incolores, transparents, avec l'éclat vitreux, sont le plus souvent allongés suivant l'axe incliné, et aplatis parallèlement à la base, et plus rarement allongés suivant l'axe vertical et aplatis parallèlement à une face du prisme vertical. La face oblique s'atténue, ou peut même quelquefois disparaître.

Table des angles

		Calc.	Obs.
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	=	—	105°,20
$a : c = (100) : (001)$	=	—	54°,8
$m : c = (110) : (001)$	=	69°,11	69°,5
$c : n = (001) : (011)$	=	—	66°,5
$m : n = (110) : (011)$	=	29°,26	29°,30
$m : n = (110) : (0\bar{1}1)$	=	54°,21	54°,15
$c : c = (011) : (101)$	=	90°,19	90°,25
$x : n = (101) : (011)$	=	90°,8	90°,18

On a mesuré l'angle aigu des axes par la base et la face oblique dans l'essence de bois de cèdre (dont l'indice de réfraction est $n_{Na} = 1,5033$) et trouvé 79°,55 pour la lumière jaune.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

0,2272 gr. séchés dans l'acide sulfurique, puis à 100°, n'ont rien perdu.
0,2222 gr. de substance ont donné 0,1410 gr. H^2O et 0,5191 gr. CO^2.
0,2728 gr. de substance ont donné 16 centimètres cubes 2 de N à 17° et 748 millimètres cubes.

	Calculé pour $C^{11}H^{13}AzO^3$	Trouvé
C	63,7	63,7 %
H	6,3	6,6 »
Az	6,8	6,8 »

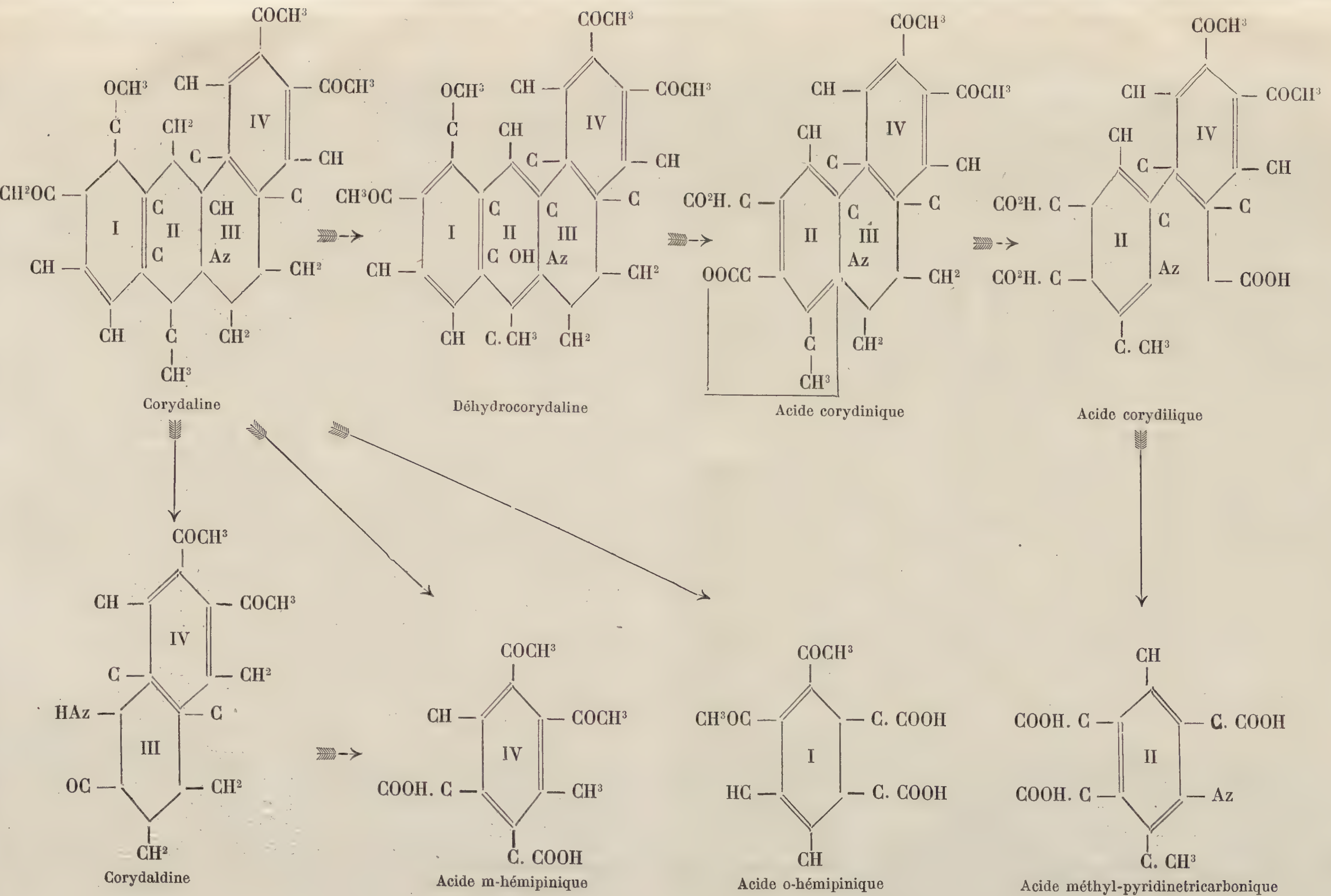
Conclusions

1° La déhydrocorydaline qui se forme dans une oxydation prudente est une base quaternaire ; sa forme pseudo réagit comme une base cétonique.

2° Par réduction de la déhydrocorydaline se produisent deux corydalines isomères inactives, l'une fondant à 135° qui correspond au type acide tartrique racémique, bien qu'on n'ait pas pu la dédoubler, et l'autre fondant à 158°, analogue à l'acide tartrique inactif. Cette dernière a pu être dédoublée en mésocorydalines droite et gauche.

3° Les oxydations effectuées d'après les travaux de Dobbie et Marsden et de Dobbie et de Lauder ont fourni les résultats suivants :

(1) *Transact. of the chem. soc.*, **1899**, p. 673.


Corydaline
Déhydrocorydaline
Acide corydinique
Acide corydilique
Corydaldine
Acide m-hémipinique
Acide o-hémipinique
Acide méthyl-pyridinetricarbonique

Dans l'oxydation de la corydaline avec l'acide azotique étendu on obtient l'*acide corydinique* et de l'*acide oxalique* ; par une nouvelle oxydation de l'acide corydinique à l'aide d'une solution bouillante de permanganate de potassium, il se forme de l'*acide corydilique* et de l'acide *m-hémipinique*. Il ne m'a pas été possible d'isoler l'acide *méthylpyridinetricarbonique* lui-même, trouvé par les chimistes anglais, en quantité suffisante pour l'analyse, mais j'ai pu seulement le mettre en évidence par ses réactions caractéristiques. Dans l'oxydation de la corydaline par le permanganate de potassium à la température ordinaire, j'ai obtenu la *corydaldine*.

A part quelques détails insignifiants, sans influence sur la façon d'envisager la constitution de la corydaline, mes résultats concordent donc bien avec ceux des expérimentateurs anglais cités, de sorte que les conclusions que ces derniers établissent dans les *Transact. of the chem. Soc.*, t. LXXXI (**1902**), p. 145 et suiv., restent exactes. Le tableau suivant donne un aperçu clair des relations de ces composés et prouve l'existence des quatre noyaux.

La constitution est ainsi établie, autant du moins qu'elle peut être éclaircie par la *désagrégation* de la molécule.

La seule question encore à décider, celle qui concerne la position des groupes méthyles dans le noyau I, qui peuvent être, comme dans la formule, en haut ou bien en bas, ne pourrait être résolue que par synthèse.

Sur la constitution de la spartéine.

Par **MM. R. Wackernagel** et **R. Wolffenstein.**

(*Berichte d. chem. Ges*, t. XXXVII, p 3238-3244 (**1904**).

La spartéine, l'alcaloïde du genêt à balai, est encore incomplètement étudiée. On sait seulement, par les recherches concordantes de différents expérimentateurs (1), que c'est une base tertiaire et qu'elle renferme un noyau pyridinique.

F. B. Ahrens (2), en particulier, dans une longue suite de recherches sur la constitution de la spartéine, a indiqué les faits suivants :

1. La spartéine $C^{15}H^{26}Az^2$ est une base non saturée, car elle peut être réduite en dihydrospartéine $C^{15}H^{28}Az^2$, base secondaire.

2. La spartéine renferme un groupe méthyle à l'azote, car chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle donne de l'iodure de méthyle avec formation simultanée de norspartéine.

3. La spartéine forme, sous l'action de divers agents oxydants, une série de produits d'oxydation, parmi lesquels la dioxyspartéine, produite par l'action de l'eau oxygénée, contient deux groupes hydroxyles et se laisse transformer en déhydrospartéine.

Pour les autres produits d'oxydation, nous ne nous occuperons ici que de l'oxyspartéine que Ahrens a décrite plus minutieusement, mais cet auteur a passé sous silence l'agent d'oxydation employé pour la préparer.

En ce qui concerne le premier point, c'est-à-dire que la spartéine est un composé non saturé et qu'elle fixe de l'hydrogène, nous avons tout d'abord effectué exactement les essais de réduction indiqués par Ahrens avec l'étain et l'acide chlorhydrique, sans avoir pu cependant remarquer la moindre transformation de la spartéine.

Nous avons ensuite modifié ces recherches en nous efforçant de faire agir l'hydrogène d'une façon plus énergique. Ainsi les quantités d'étain employées à la réduction ont été encore augmentées ; puis, comme le noyau pyridique se laisse beaucoup plus facilement réduire par le sodium et l'alcool, nous avons opéré avec ce réactif et finalement nous avons essayé aussi la réduction par le potassium et l'alcool amylique.

Mais, dans tous les cas, la spartéine reste inaltérée.

Recherches. — 1. Le sulfate de spartéine (5 grammes) a été dissous dans de l'acide chlorhydrique, puis additionné de 3 fois la quantité moléculaire d'étain (4,2 gr.). La réaction produit un dégagement de chaleur. On enlève ensuite l'étain, la base est mise en liberté par un alcali, extraite avec de l'éther, séchée et distillée dans le vide. La majeure partie bouillait à 179° sous 23 millimètres. Rendement : 2,1 gr. (76 $^0/_0$).

Substance : 0,1935 gr. ; CO^2, 0,5467 gr. ; HO^2, 0,1969 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2$	Calculé	C. . .	76,92	H. . .	11,11
	Trouvé	». . .	77,05	». . .	11,30

2. Dans un essai plus grand, la spartéine (14 grammes) a été traitée par 6 fois la quantité moléculaire d'étain (42 grammes), comme ci-dessus, à chaud, en solution chlorhydrique. La base libre distillait à 321-321°,5 sous 757 millimètres. Rendement : 12,05 gr. (86 $^0/_0$).

Substance : 0,1761 gr. ; CO^2, 0,4985 gr. ; H^2O, 0,1802 gr.
Substance : 0,2010 gr. ; CO^2, 0,5658 gr. ; H^2O, 0,2045 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2$	Calculé	C. . .	7,6 92		H. . .	11,11	
	Trouvé	». . .	77,20	76.77	». . .	11,37	11,30

(1) Pictet et Wolffenstein. — *Les alcaloïdes végétaux*, 2e édition, p. 167.
(2) *Berichte d. chem. Ges.*, t. XX, p. 2218 (**1887**) ; t. XXI, p. 825 (**1888**) ; t. XXIV, p. 1095 (**1891**) ; t. XXV, p. 3607 (**1892**) ; t. XXVI, p. 3035 (**1893**) ; t. XXX, p. 195 (**1897**).

3. La spartéine (7 grammes) a été traitée en solution alcoolique par du sodium (7 grammes) à chaud. La base obtenue s'est comportée comme de la spartéine pure.

4. La spartéine (3 grammes) a été chauffée en solution dans l'alcool amylique avec du sodium (7,2 gr.) au bain de sable jusqu'à l'ébullition ; on n'a de nouveau obtenu que de la spartéine.

5. La spartéine (5 grammes) a été amenée à l'ébullition avec de l'alcool amylique et du potassium (10 grammes). Ici aussi la spartéine est restée inaltérée.

Substance : 0,1935 gr. ; CO^2, 0,5467 gr. ; H^2O, 0,1969 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2$ Calculé	C.	76,92	H.	11,11
Trouvé	».	77,05	».	11,30

La base ainsi obtenue se caractérise non seulement par son point d'ébullition et les analyses comme de la spartéine inaltérée, mais encore par toutes les propriétés de ses sels. Nous avons spécialement recherché si cette base n'était pas par hasard mélangée à une base secondaire qui serait la dihydrospartéine d'après les travaux de Ahrens. Cependant ni par l'action de l'acide azoteux, ni par le sulfure de carbone, on ne peut mettre en évidence la plus minime quantité d'un tel composé.

Nos observations qui montrent que la spartéine, contrairement aux données de Ahrens, ne peut être réduite en une base secondaire, trouvent une heureuse confirmation dans un nouveau travail de Moureu et Valeur (1) qui n'ont pu également obtenir un produit de réduction de la spartéine. Les données de Ahrens sont donc doublement singulières, car non seulement il donne les analyses pour la « dihydrospartéine », mais il la caractérise aussi dans ses dérivés.

A la suite de ces recherches, il paraît donc solidement établi que la spartéine doit être un composé saturé, et alors les atomes d'azote seraient fixés par une simple liaison. Mais si cela a lieu, l'action de l'eau oxygénée sur la spartéine doit fournir un oxyde de spartéine, dans lequel l'atome d'oxygène doit être lié à l'atome d'azote devenu pentavalent. Comme l'un de nous l'a montré, c'est ainsi et sans exception qu'agit l'eau oxygénée sur les bases organiques avec liaison simple à l'azote.

Or, par l'action de l'eau oxygénée sur la spartéine, Ahrens a obtenu une « dioxyspartéine » qui doit avoir les deux atomes d'oxygène à l'état d'hydroxyles.

Pour préparer la dioxyspartéine, nous avons laissé en contact de la spartéine (20 grammes) avec de l'eau oxygénée à 3 $^0/_0$ (230 grammes) chimiquement pure, jusqu'à ce que l'eau oxygénée eût disparu, ce qui a demandé 5 jours environ.

La solution a été ensuite concentrée dans le vide et finalement amenée à cristalliser dans un exsiccateur à vide. Rendement : 21 grammes. Point de fusion : 121-128°.

Substance : 0,2537 gr. ; CO^2, 0,7278 gr. ; H^2O, 0,2702 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2O^2$ Calculé	C.	67,67	H.	9,77
Trouvé	».	67,53	».	10,22

D'après l'analyse et les autres propriétés, ce composé n'est autre que la dioxyspartéine de Ahrens. Mais, sans aucun doute, l'alcaloïde renferme les atomes d'oxygène doublement liés à l'atome d'azote, car par les réducteurs les plus différents, comme l'acide sulfureux, le zinc et l'acide chlorhydrique, la dioxyspartéine se laisse avec la plus grande facilité retransformer en spartéine.

La dioxyspartéine (7 grammes) a été chauffée avec du zinc (18 grammes) et de l'acide chlorhydrique au bain marie. La réduction a été terminée en 20 minutes environ ; du produit obtenu, rendu alcalin, on a extrait la base à la façon ordinaire, on l'a séchée et distillée Eb. 321°.

Substance : 0,2315 gr. ; CO^2, 0,6518 gr. ; H^2O, 0,2377 gr.
Substance : 0,2752 gr. ; Az, 27,7 c. c. (19°,769 mm.).

$C^{15}H^{26}Az^2$ Calculé	C.	76,92	H.	11,11	Az.	11,96
Trouvé	».	76,79	».	11,41	».	11,71

La spartéine, ainsi régénérée, possède exactement le même pouvoir rotatoire que celle d'où l'on est parti.

Par réduction de la dioxyspartéine, avec l'acide sulfureux, le départ de l'atome oxygène peut être rendu directement visible par l'addition d'une solution de chlorure de baryum, car il se précipite du sulfate de baryum.

En raison de sa constitution, la dioxyspartéine devra plus exactement être décrite comme *oxyde de spartéine.*

Il importe de remarquer que l'oxyde de spartéine, contrairement à la spartéine, est insoluble dans l'éther, propriété qui distingue tous les oxydes d'amine des amines correspondantes ; la base est, au contraire, facilement soluble, comme tous les oxydes d'amines, dans le chloroforme.

Dans la molécule de spartéine, Ahrens a, de plus, supposé un groupe méthyle à l'azote. Herzig et Meyer (2) ont recherché dans la spartéine, à l'aide de leur belle méthode, la présence éventuelle d'un pareil groupe méthyle-Az, mais ils n'ont pu le mettre en évidence. Pour expliquer cette contradiction, nous avons repris l'étude de Ahrens qui l'avait décidé à supposer un groupe Az-méthyle.

Dans ce but, la spartéine (6 grammes) a été chauffée à 200°, pendant 5 heures en tubes scellés avec

(1) *Journ. de pharm. chim.* [6], t. XVIII, p. 508 (**1903**).
(2) *Monatsch. für Chem.*, t. XV, p. 613, t. XVI, p. 599.

	Base libre	Picrate	Chloroplatinate	Aurate	Mono-iodhydrate	Diiodhydrate	Oxalate (acide)	Monobromométhylate
Spartéine — *Aucune donnée*								
Ahrens Auteurs	Eb. 326° (corr.) s. 761 millimètres.	199-200°	Noircit vers 240°, se décompose complètement à 244-257°.	Brunit par la chaleur, se décompose complètement à 175-184°.	226-228°	257-258°	138-140° Crist. avec 1 mol. d'alcool.	210° Avec décomposition partielle.
Essai de réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique								
Ahrens (Dihydrospartéine).	Eb. 281-284°.	Pt. de f. 123-125° (1). A 215° complète décomposition.	Noircit vers 239°	Brunit vers 130°, se décompose à 175°.				
Auteurs (Spartéine).	Eb. 320-321°,9 (non corr.)	199-200°	246-248°	181-184°				
Essai de diméthylation								
Ahrens (Norspartéine).	Eb. 276°		Noircit à 230° et se décompose complètement.	157°				
Auteurs (Spartéine).	Eb. 321° (non corr.)	199 200°			226-228°	257-258°	138-140°	
Oxydation avec l'eau oxygénée								
Ahrens (Dioxyspartéine).	F. 128-129°							
Auteurs (Oxyde de spartéine).	F. 127-129°							
Dioxyspartéine chauffée avec l'acide chlorhydrique								
Ahrens (Dioxyspartéine).	Eb. 314-316°	200-202°	Noircit vers 230°; se décompose à 239°.	Se colore vers 168° et se décompose ensuite.	225-226°	256-258°		
Oxyde de spartéine chauffé avec l'acide chlorhydrique								
Auteurs (Spartéine).	Eb. 320-321°,5	199-200°					138-140°	

(1) Le pt. de fusion de l'acide picrique est 123°,

de l'acide iodhydrique (46 grammes) à 57 %. L'iodure de méthyle, qui doit se former d'après Ahrens et dont la formation l'avait engagé à supposer un groupe Az-méthyle dans la spartéine, n'a pu être isolé pas plus que la norspartéine qui doit prendre simultanément naissance. Le contenu des tubes forme plutôt une masse rouge brun visqueuse, adhérant fortement aux parois. Comme elle renferme partiellement un periodure, elle a été traitée par l'acide sulfureux et l'eau, et se dissout dans ces conditions. On filtre pour séparer une impureté résineuse, faible, et le filtrat est précipité par une solution de carbonate de potassium. On obtient alors un corps bien cristallisé, qui est, à l'analyse, le *monoiodhydrate de spartéine*.

Substance : 0,1938 gr. ; CO^2, 0,2149 gr. ; H^2O, 0,1363 gr.
Substance : 0,2894 gr. ; Az, 18,7 c. c. (19°, 766,6 mm.).
Substance : 0,1850 gr. ; AgI, 0,1199.

$C^{15}H^{26}Az^2HI$	Calculé	C. . . 49,72	H. . . 7,46	Az. . . 7,73	I. . . 35,08
	Trouvé.	». . . 49,94	». . . 7,81	». . . 7,5	». . . 35,02

Pour caractériser encore ce monoiodhydrate, il a été transformé, par addition de la quantité calculée d'acide iodhydrique, en *diiodhydrate de spartéine* plus faiblement soluble dans l'eau.

Substance : 0,2126 gr. ; AgI, 0,2036.

$C^{15}H^{26}Az^2$ 2 HI Calculé . . . . . . I. . . 51,84 Trouvé . . . . . . I. . . 51,75

On obtient aussi ce diiodhydrate directement quand on fait cristalliser le contenu des tubes scellés ci-dessus, après l'avoir décoloré par l'acide sulfureux.

Quant au monoiodhydrate, il faut remarquer son mode de formation par addition de carbonate de potassium en excès, qui — à froid, du moins — ne met pas de spartéine en liberté.

De ces recherches, qui pour plus de sûreté ont été répétées et poursuivies quantitativement, il ressort que la spartéine ne perd — du moins dans les conditions indiquées par Ahrens — aucun groupe méthyle avec l'acide iodhydrique, mais qu'elle reste inaltérée. Il s'ensuit, en accord surtout avec les recherches exactes de Herzig et Meyer, que la spartéine ne renferme aucun groupe méthyle libre, lié à l'azote.

Nous avons enfin une nouvelle observation qui paraît être de quelque importance pour fixer la constitution de la spartéine. La spartéine donne très facilement la réaction du pyrol avec le bois de pin, quand on la chauffe soit seule, soit avec de la poudre de zinc. A côté du noyau pyridique constaté par divers expérimentateurs [1], elle doit donc posséder un noyau pyrrolique.

On est donc conduit pour la constitution de la spartéine aux conclusions suivantes : Il y a, dans la spartéine, un système saturé. L'un des atomes d'azote doit appartenir à un noyau pipéridique, l'autre à un noyau pyrolidinique.

Les atomes d'azote sont bi-tertiaires, sans qu'un groupe alkylé libre leur soit fixé. Comme le rapport des atomes de carbone aux atomes d'hydrogène est tel que la molécule de spartéine ne peut renfermer aucune chaîne ouverte, il doit y avoir au moins quatre noyaux dans la molécule de spartéine. Comme un noyau aromatique ne peut exister dans la spartéine, car sa présence devrait se manifester de quelque façon dans les produits d'oxydation de l'alcaloïde ; comme de plus le point d'ébullition de la spartéine est extraordinairement bas pour un système à 4 noyaux, la spartéine doit avoir sûrement un système de noyau bicyclique, saturé. Telles sont aussi les opinions auxquelles se sont rangés tout récemment Willstätter [2] et Semmler [3] en partant d'autres points de vue.

La formule qui exprime le mieux la constitution de la spartéine, en tenant compte des réactions connues jusqu'ici, nous parait être celle dans laquelle deux noyaux norhydrotropidiniques sont unis l'un à l'autre par un groupe méthylène. Nous entreprendrons aussi des recherches synthétiques dans cette voie.

Dans les tableaux ci-dessous se trouvent les constantes de la spartéine et de ses sels, qui, comme ils n'étaient pas encore connus, ont été préparés et analysés. Nous avons ensuite rassemblé, pour les comparer, les dérivés cités dans le présent travail.

Il faut remarquer, ce qui ressort du tableau (p. 022), que Ahrens n'a fourni aucune donnée ni sur le point d'ébullition de la spartéine, ni sur le point de fusion d'un seul de ses sels.

(1) Bernheimer. — *Gazz. chim. ital.*, t. XIII, p. 451 ; Bamberger, *Ann. d. Chem.*, t. CCXXXV, p. 368 ; Peratoner, *Gazz. chim. ital.*, t. XXII, p. 555
(2) Willstatter. — *Berichte d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 2351 (**1904**).
(3) Semmler. — *Berichte d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 2428 (**1904**).

Lupinidine et spartéine

Par MM. R. Willstätter et W. Marx.

(*Berichte d. ch. Ges.*, t. XXXVII, p. 2351-2357).

Dans une recherche sur la cause de l'affection lupinique des moutons, G. Liebscher (1) a isolé deux alcaloïdes de la graine de lupin jaune ; la *lupinine* cristallisée et renfermant de l'oxygène et la *lupinidine* liquide et sans oxygène. Celle-ci a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches. Tout d'abord, à la suite d'un grand nombre d'analyses, G. Baumert (2) a attribué à la lupinidine la formule $C^8H^{15}Az$; les recherches de G. Campani et S. Grimaldi (3), puis celles de E. Schmidt et L. Berend (4) comme celles de E. Schmidt et C. Gerhardt (5) ont confirmé cette formule.

A l'égard de cette formule de la lupinidine, que Berend considérait comme définitivement démontrée, l'un de nous, il y a quelques années et à l'occasion d'une étude sur la lupinine, faite en collaboration avec M. E. Fourneau (6), a manifesté des doutes basés surtout sur le point d'ébullition élevé de cette base (environ 311-314°). Dans le traité de Roscoe-Schorlemmer, publié par J.-W. Brühl (7), cette propriété de la lupinidine se trouve, il est vrai, expliquée en rappelant la polymérisation des pipéridéines dans la distillation sous l'action de la chaleur, mais dans les travaux détaillés de Liebscher il n'y a aucune observation relative à la transformation de cet alcaloïde par la chaleur.

Nous avons obtenu la base sans oxygène à l'état pur à l'aide des eaux-mères de lupinine, fournies par l'extraction de 100 kilogrammes de graines de lupin jaune ; elle distillait sous pression réduite à une température constante à un degré. L'analyse de la base — dans les précédentes recherches on avait préféré l'analyse des sels — n'a pas conduit à $C^8H^{15}Az$, mais a fourni la formule empirique $C^{15}H^{26}Az^2$ qui concorde avec le point d'ébullition ; elle s'est trouvée confirmée par la détermination du poids moléculaire à l'aide de la méthode cryoscopique. Et, de plus, la *Lupinidine* s'est montrée *identique* à la *spartéine* de même composition, que J. Stenhouse (8) a retirée, en 1851, des genêts à balai et qui a été décrite depuis complètement par de nombreux auteurs. La présence de cet alcaloïde est d'autant moins surprenante que le lupinus luteus et le spartium scoparium appartiennent à la même famille des légumineuses, les papillonacées.

L'identité de la lupinidine avec la spartéine est mise, sans aucun doute possible, en évidence par la façon dont elle se comporte vis à-vis des agents d'oxydation, et partout par ses caractères physiques, par exemple, le point d'ébullition, le pouvoir rotatoire spécifique, la densité, la solubilité et les propriétés de plusieurs de ses sels ; quelques petites divergences vis-à-vis des données de la littérature reposent, après comparaison directe, sur des erreurs dans la description de la spartéine. Nous avons pu tirer des anciennes données de la littérature une identification cristallographique ; le chloroplatinate de la spartéine, mesuré par W. H. Miller (9) et celui de la lupinidine, étudié par O. Lüdecke (10), se montrent identiques, comme M. le Prof. Dr P. von Groth a eu la bonté de nous le confirmer.

Notre connaissance de la constitution de la spartéine est encore véritablement incomplète. R. Willstätter et E. Fourneau (11) ont montré que cet alcaloïde est stable en solution sulfurique vis-à-vis du permanganate de potassium (12) et qu'il ne renferme par conséquent pas de double liaison.

Ch. Moureu et A. Valeur (13) confirment cette observation et en déduisent que la molécule de la spartéine se compose de deux ou peut-être de trois noyaux. Cette conclusion est cependant erronée ; en raison de sa formule empirique et de la façon dont elle se comporte avec le permanganate, cette base renferme soit un noyau de caractère aromatique, soit, ce qui est plus vraisemblable, quatre noyaux saturés.

---

(1) *Berichte der landwirthschaftlichen Instituts der Univers.*, Halle a S. I. (2), p. 53 (**1880**).

(2) *Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, t. XXX, p. 295 et t. XXXI, p. 139 (**1884**); *Ann. d. Chem.*, t. CCXXIV. p. 321 (**1884**) ; CCXXV, 365 (**1884**) ; CCXXVII, 207 (**1885**).

(3) *Gazz. chim. ital.*, t. XXI, p. 432 (**1891**).

(4) *Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXV, p. 262 (**1897**).

(5) *Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXV, p. 342 (**1897**).

(6) *Berichte d. ch. Gesellschaft.*, t. XXXV, p. 1910 (**1902**) et *Archiv. d. Pharm.*, t. CCXL, p. 335 (**1902**).

(7) Volume VIII, p. 495.

(8) *Ann. d. Chem.*, t. LXXVIII, p. 1 (**1851**).

(9) *Ann. d. Chem.*, t. LXXVIII, p. 52 (**1851**).

(10) *Zeitschr. f. Naturwiss.*, t. LVIII, p. 438 (**1886**) ; *Zeitschr. f. Kryst.*, t. XII, p. 297 (**1887**).

(11) *Berichte d. chem Ges.*, t. XXXV, p. 1912 (**1902**) ; et R. Willstaetter, *Verhdlg. D. Naturf. u. Aertze*, 73. *Vers. z. Hamburg*, II, 2, 647 (**1901**).

(12) Dans un travail sur « La détermination de la constitution d'amines et d'autres dérivés ammoniacaux au moyen des permanganates », A. Ginzberg [*Berichte d. chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 2703 (**1903**)] émet l'avis qu'il n'est pas jusqu'ici possible d'employer la réaction des permanganates pour distinguer les amines saturées et non saturées. Ginzberg propose de transformer les amines en benzènesulfamides substituées et d'examiner la stabilité de ces composés vis-à-vis du permanganate de potassium. Cette méthode a l'inconvénient de n'être pas applicable à la plupart des bases de constitution inconnue et surtout à la plupart des alcaloïdes, ces derniers, en tant que bases tertiaires, ne fournissent pas de benzènesulfamides. De plus, Ginzberg omet tout à fait que la méthode au permanganate de Baeyer, comme je l'ai récemment montré (*Berichte*, t. XXVIII, p. 2279 (**1895**) ; voir aussi D. Vorlaender, *Berichte*, t. XXXIV, p. 1637 (**1901**)], peut parfaitement servir à mettre en évidence les doubles liaisons dans les amines, lorsque la réaction est effectuée en solution sulfurique. De cette façon, cette réaction a pu être employée avec succès non seulement pour l'essai relatif aux doubles liaisons de douzaines de composés basiques, comme la Lupinine et la Spartéine, par exemple, mais aussi pour la purification des amines saturées en les débarrassant des impuretés non saturées [voir R. Willstaetter, *Berichte*, t. XXX, p. 724 (**1897**) ; t. XXX, p. 702 (**1897**) ; t. XXIX, p. 3282 (**1896**) ; t. XXX, p. 717 (**1897**) ; t. XXXIII, p. 1167 ; (**1900**) Willstaetter et E Fourneau, *Berichte*, t. XXXV, p. 1912, 1915, 1917 (**1902**).

(13) *Bull. Soc. chim.* (3) t. XXIX, p. 1144 (**1903**).

La présence simultanée de la spartéine et de la lupinine dans les lupins jaunes rend vraisemblable qu'il existe entre les deux alcaloïdes des relations de constitution, que l'on ne peut, à première vue, déduire des formules. Nous nous sommes proposé de les expliquer.

Par oxydation lente de l'oxyspartéine à l'aide de l'eau oxygénée, F.-B. Ahrens (1) a obtenu un acide dont la formule $C^{10}H^{16}O^{2}Az$ doit, dans tous les cas, subir une correction ; ce composé montre, à plusieurs points de vue, une ressemblance frappante avec l'acide lupininique $C^{10}H^{17}O^{2}Az$, obtenu par R. Willstätter et E. Fourneau (2) par l'action de l'acide chromique sur la lupinine.

Nous connaissons aujourd'hui la teneur en alcaloïdes des différentes espèces de lupins, que E. Schmidt (3) et ses élèves ont étudiées à fond. Ce sont :

1° La lupinine $C^{10}H^{19}OAz$, dans le Lupinus luteus et le Lupinus niger;

2° La spartéine $C^{15}H^{26}Az^{2}$, dans le Lupinus luteus et le Lupinus niger;

3° La lupanine $C^{15}H^{24}OAz^{2}$, formes racémique et gauche, dans le Lupinus albus, le Lupinus angustifolius (lupin bleu) et le Lupinus perennis.

Abstraction faite des produits de décomposition des albumines et des nucléines, on a donc affaire à trois alcaloïdes végétaux qui ont vraisemblablement entre eux des degrés de parenté. Après la découverte de la spartéine dans les lupins, on cherchera naturellement à trouver une relation de ce composé avec la lupanine qui a une composition très voisine.

La découverte de la spartéine dans les lupins jaunes offre aussi un intérêt pratique au point de vue de l'affection lupinique des moutons, dont les causes n'ont pas encore été suffisamment expliquées. Comme la teneur des lupins en bases présente de fortes fluctuations et comme les alcaloïdes dans le foin de lupin peuvent peut-être se transformer en composés à action vénéneuse encore plus forte, la recherche soigneuse de la présence de la spartéine dans les plantes à fourrage paraît indiquée. Nous trouvons d'ailleurs mentionné dans le vieux traité de Stenhouse que le spartium scoparium est un poison pour les moutons.

Lupinidine $C^{15}H^{26}Az^{2}$.

Comme matières premières, nous avons employé un extrait alcoolique de 100 kilogrammes de graines de lupins jaunes. Après séparation de la majeure partie de la lupinine à l'aide de l'éther de pétrole, nous avons isolé l'alcaloïde liquide en combinant la méthode de Baumert et celle de Berend, c'est-à-dire par transformations successives en sel double insoluble dans l'eau, avec le sublimé et en sulfate acide, qui se dissout très difficilement dans l'alcool. Après cristallisation de ce sel par dissolution dans très peu d'eau bouillante et addition d'alcool, nous avons séparé la lupinidine ; on en obtient environ 0,23 % du poids de la graine.

La base est séchée sur l'oxyde de baryum et distillée à plusieurs reprises dans le vide sur le même agent de dessiccation. Elle passe alors, à l'état d'huile incolore, épaisse, dans l'intervalle d'un degré de la première goutte à la dernière à 180°,5 sous 18 millimètres (mercure dans la vapeur ; température du bain : 205°).

Substance : 0,31395 gr. ; CO^{2}, 0,8861 gr. ; $H^{2}O$; 0,3150 gr.
Substance : 0,3645 gr. ; CO^{2}, 1,0283 gr. ; $H^{2}O$, 0,3683 gr.
Substance : 0,2081 gr. ; Az, 33.6 c. c. (14°, 717,,5 mm.).

[$C^{18}H^{15}Az$	Calculé	C. . .	76,85		H. . .	12,00		Az. . .	11,12]
$C^{15}H^{26}Az^{2}$ (4)	Calculé	C. . .	76,90		H. . .	11,10		Az. . .	12,00
	Trouvé	C. . .	76,98	76,94	H. . .	11,15	11,20	Az. . .	12,10

Détermination du poids moléculaire (5) par la méthode cryoscopique dans le benzène (constante 52,7).

Benzène : 21,51 gr.
Substance : 0,1373 gr. ; 0,1373 gr. ; *p*, 0,638 ; *c*, 0°,149.
Substance : 0,3527 gr. ; *p*, 1,640 ; *c*, 0°,376.

$C^{15}H^{26}Az^{2}$ Calculé . . . . M. . . 234,3 Trouvé . . . . M. . . 225,8 229,8

L'alcaloïde possède les propriétés connues de la spartéine. La déclaration de Liebscher et Baumert qu attribue à la lupinidine une odeur de ciguë, est aussi peu justifiée pour la base pure, que l'observation de Berend qui parle d'odeur éthérée de fruits ; la base a une odeur très faible, peu caractéristique. Elle est non seulement miscible à l'alcool et à l'éther, mais elle se dissout aussi facilement dans le benzène ; les données de la littérature, qui indiquent la spartéine comme insoluble dans le benzène et la ligroïne, reposent sur une erreur. La base est très difficilement entraînable par la vapeur d'eau ; l'assertion de Moureu et Valeur (6), qui considèrent la spartéine comme facilement volatile avec la vapeur d'eau, n'est pas justifiée. La remarque de Baumert, que la lupidine forme un hydrate, se montre erronée ; le mélange avec de l'eau (1/2 molécule ou 1 molécule) ne produit aucun changement de température et, de plus, par un long contact les deux liquides ne se mélangent pas ; la spartéine n'est que très peu soluble dans l'eau. Les données sur le point d'ébullition de la spartéine diffèrent considérablement : Stenhouse indique 288°, Bamberger, 311° (723 millimètres) ; Moureu et Valeur, 325° (754 millimètres) ou 180°

(1) *Berichte d. chem. G.*, t. XXX, p. 198 (**1897**).
(2) *Berichte d. chem. G.*, t. XXXV, p. 1910 (**1902**).
(3) *Archiv. d. Pharm.*, t. CCCXXV, p. 192 (**1897**).
(4) Dans les recherches antérieures citées, la base n'a pas été analysée.
(5) L. Berend a déjà cherché à déterminer le poids moléculaire de l'alcaloïde par la méthode Raoult-Beckmann [*Archiv. d. Pharm.*, t. CCXXXV, p 288 (**1897**)], il est arrivé à un résultat inexact (M = 233 et 257 pour l'iodhydrate), car il employait l'iodhydrate en solution aqueuse pour cette détermination.
(6) *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXIX, p. 1135 (**1903**).

(corr.) sous 18,5 mm., Bernheimer, 180-181° (20 millimètres) ; Peratoner, 185-190° (18 millimètres) ; nous avons observé pour la spartéine, ce qui correspond à notre donnée pour la base des lupins, 170°,5 sous 13 millimètres (mercure dans la vapeur ; bain d'huile, 195°).

Densité de la lupinidine $d_4^0 = 1{,}034$; $d_4^{20} = 1{,}023$ (densité de la spartéine d'après Moureu et Valeur, $d_0^{20} = 1{,}0340$, $d_0^0 = 1{,}0196$.

Nous avons observé un pouvoir rotatoire spécifique de $(\alpha)_D^{20} = -5°{,}96$ pour la lupinidine non étendue et $(\alpha)_D^{21} = -16°{,}41$ pour la solution dans l'alcool à 90 °/₀ ($c = 14{,}206$) ; les constantes correspondantes de la spartéine sont, d'après Moureu et Valeur $(\alpha)_D^{20} = -5°{,}41$ ou pour la solution alcoolique ($c = 10 - 15$) $(\alpha)_D^{15} = -16°{,}42$.

Pour comparer la solubilité, nous avons précipité une solution picrique, 20 centimètres cubes de solutions saturées à 18° de lupinidine et de spartéine ; après lavage avec 75 centimètres cubes d'eau et dessiccation, les précipités se montaient à 0,37 gr. ou 0,36 gr. Moureu et Valeur ont cru pouvoir déterminer la solubilité de la spartéine par titrage, car ils trouvèrent, d'accord avec les données de A. Astruc [1], que la base pouvait être dosée exactement et que, par l'emploi de phtaléine du phénol, il fallait 1 molécule d'acide pour la neutraliser. Ces données ne sont cependant pas exactes ; nous avons observé en employant le même indicateur que la base exige moins que la quantité monomoléculaire d'acide pour être neutralisée et que la quantité d'acide dépend de la concentration.

Titrage. — 0,3224 gr. de spartéine dans 10 centimètres cubes d'eau exigent 13,55 c. c. d'acide chlorhydrique N/10 (soit 98,46 °/₀ de la quantité relativement nécessaire).

0,3042 de spartéine dans 250 centimètres cubes d'eau exigent 12,08 c. c. d'acide chlorhydrique N/10 (soit 93,03 °/₀ de la quantité théoriquement nécessaire).

Chloroplatinate.

Le chloroplatinate de la spartéine et de la lupinidine a été souvent décrit et avec soin ; nous ajouterons seulement que les produits préparés pour l'identification se coloraient en brun à 239° et fondaient à 243°,5 avec écume d'une façon concordante. Comme il existe des douzaines d'analyses de ce sel [2] et d'autres sels de la lupinidine, qui ne concordent pas avec la composition des sels de la spartéine, nous avons vérifié expressément que le sel de la base retirée des lupins possède la composition du chloroplatinate normal de la spartéine.

Substance : 0,16985 (renfermant de l'eau) : Pt, 0,4865 gr.
Substance : 0,18217 (sans eau) ; Pt, 0,05485.
Substance : 0,2266 (avec eau) ; H^2O, 0,0121 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$	Calculé	H^2O. . .	5,30	Pt. . .	28,65
	Trouvé	H^2O. . .	5,34	Pt. . .	28,65
$C^{15}H^{26}Az^2H^2PtCl^6$	Calculé			Pt. . .	30,26
	Trouvé			Pt. . .	30,11

Sulfate acide.

On n'a pas encore décrit un sel de spartéine correspondant au sulfate acide de lupinidine préparé par Baumert [3] ; nous l'avons obtenu, en mélangeant la base avec 2 molécules d'acide sulfurique à 50 °/₀ et beaucoup d'alcool, en poudre cristalline que l'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique ou que l'on peut purifier par dissolution dans un peu d'eau et addition d'alcool. Il se forme de petites verrues de prismes effilés qui se décomposent à 232° avec écume. La composition du sel n'est pas tout à fait constante, il semble perdre facilement un peu d'acide ; nos analyses de diverses cristallisations ont donné des nombres indécis, qui diffèrent considérablement, comme les résultats de Baumert et de Berend, de la théorie.

I. Subst., 0,2058 gr. (avec la lupinidine cristallisée une fois) ; SO^4Ba, 0,2211 gr. — II. Subst., 0,1859 gr. (avec la lupinidine cristallisée cinq fois) ; SO^4Ba, 0,1968 gr. — III. Subst., 0,1837 (comme pour l'analyse I) ; CO^2, 0,2874 gr. ; H^2O, 0,1176 gr. — IV. Subst., 0,1180 gr. (avec la spartéine cristallisée une fois) ; SO^4Ba, 0,1232 gr. — V. Subst., 0,2356 gr. (avec la spartéine cristallisée deux fois) ; SO^4Ba, 0,2514 gr.

$C^{15}H^{26}Az^2\ 2H^2SO^4$

Calculé	C	41,64	H	6,99	SO^4	44,67							
Trouvé	C III.	42,67	H III.	6,95	SO^4 I.	44,20	IV.	42,97	II.	43,54	V.	43,91	

(1) *Comptes Rendus*, t. CXXXIII, p. 98 (**1901**).
(2) Nous donnerons en abrégé quelques nombres des analyses du chloroplatinate déshydraté :
D'après Baumert : Pt 29,91, C 28,64, H 5,09.
D'après Berend : Pt 29,39, C 29,35, H 4,80.

$C^{16}H^{30}Az^2H^2PtCl^6$	Calculé	Pt. . .	29,49	C. . .	29,11	H. . .	4,85
$C^{15}H^{26}Az^2H^2PtCl^1$	Calculé	Pt. . .	30,26	C. . .	27,96	H. . .	4,37

(3) *Landwirthschaftl. Versuchsstat.*, t. XXXI, p. 139 (**1884**) et *Ann. d. chem.*, t. CCXXV, p. 365 (**1884**).

EXPLOSIFS

Méthode pour la détermination de la stabilité de la nitrocellulose.

Par MM. **E. Bergmann** et **A. Junk** [1].

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* **1904**, p. 982.)

On s'est beaucoup occupé, dans le cours de ces dernières années, d'améliorer les anciennes méthodes employées pour l'essai de la stabilité de la nitrocellulose ou de les remplacer par de nouvelles. Une série de publications faites pendant ces derniers temps montre l'insuffisance des méthodes consistant à chauffer la nitrocellulose à température élevée et à déterminer le temps au bout duquel la décomposition commence. On se sert généralement pour cela de la réaction très sensible du papier à l'iodure de potassium ou de zinc amidonné ; ce papier bleuit en présence de faibles traces de vapeurs nitreuses. W. Will a décrit et critiqué les procédés de ce genre dans un travail récent [2]. Cette même critique a été faite plus récemment encore par Sy [3]. Nous ne pouvons que nous associer aux remarques de ces deux auteurs ; les essais en question ne fournissent que des renseignements très incomplets sur la marche de la décomposition, et leur insuffisance a été reconnue depuis longtemps dans les établissements militaires prussiens.

La publication des recherches de Will a éclairé d'un jour nouveau toute cette question ; les anciennes méthodes, purement qualitatives, ont été remplacées par une méthode quantitative permettant de reconnaître l'existence de relations importantes entre la stabilité de la nitrocellulose et la façon dont elle a été traitée pendant la fabrication.

Les anciennes méthodes d'essai se contentaient d'indiquer le commencement de la décomposition s'effectuant à température élevée ; la méthode de Will permit de suivre la marche de cette décomposition et d'en déduire le degré de stabilité de la nitrocellulose. Cette méthode consiste à entraîner continuellement les oxydes d'azote formés par un courant d'acide carbonique, à les réduire à l'état d'azote pur par passage sur du cuivre chauffé au rouge, puis à mesurer de temps à autre le volume d'azote obtenu.

A. Mittasch [4] a décrit un appareil permettant d'enregistrer automatiquement la marche progressive des réactions accompagnées d'un dégagement gazeux ; cet appareil peut être employé pour étudier la décomposition de la nitrocellulose. En 1879, Hess [5] avait déjà indiqué une méthode permettant de déterminer continuellement les quantités de gaz provenant de la décomposition de la nitrocellulose en mesurant leur pression au moyen d'un manomètre ; l'idée de cette méthode avait été donnée à Hess par un travail d'Abel sur le même sujet.

Les méthodes de Will et de Mittasch sont très précieuses pour les recherches scientifiques. Par contre, elles emploient des appareils trop compliqués [6] et nécessitent trop de précautions expérimentales pour être employées au contrôle de la fabrication courante et à la détermination rapide du degré de stabilité du produit obtenu.

En partant de l'idée qu'il est indispensable pour la pratique industrielle de posséder une méthode quantitative aussi simple que possible pour l'essai du coton poudre, nous avons étudié et mis au point le procédé qui va être décrit. Ce procédé est employé depuis six ans dans les établissements militaires de la Prusse, et il est depuis plus longtemps encore en usage pour la réception du coton poudre au lieu et place de l'essai à l'iodure de zinc amidonné De plus, il a été introduit avec succès dans plusieurs des importants établissements privés allemands fabriquant du coton poudre.

La valeur pratique de cette méthode étant bien établie, nous pensons devoir la décrire explicitement afin de la mettre à la portée de tous les intéressés. Disons tout de suite qu'elle se rapproche beaucoup du procédé courant qui consiste à chauffer la nitrocellulose à 132°, jusqu'à dégagement de vapeurs rouges indiquant le commencement de la décomposition [7]. La différence est qu'elle permet de doser quantitativement l'oxyde d'azote mis en liberté à 132°, pendant un intervalle de temps donné.

Description de l'appareil

L'appareil employé pour ces essais se compose d'une caisse en cuivre complètement fermée, mesurant 35 centimètres de largeur, 10 centimètres de profondeur et 25 centimètres de hauteur renfermant 200 centimètres cubes d'alcool amylique. Son couvercle boulonné porte 10 tubes en laiton étiré de 20 centimètres de longueur, servant à recevoir les tubes en verre contenant la nitrocellulose. Les tubes

(1) Travail effectué à l'*Office militaire de recherches de Berlin.*

(2) *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose Mitteilungen aus der Zentralstelle für wissensch. techn. Untersuchungen* 2, Neubabelsberg, près Berlin, déc. **1900**. Reproduit dans *Z. angew. ch.*, **1901**, p. 743-753 et 774-783.

(3) *J. Ann. chem. soc* , **1903**, p. 549-570.

(4) Mittasch. — *Z. angew. Ch.*, **1903**, p. 929 939.

(5) Hess. — *Mitt. Artill. u. Geniewesen*, **1879**, p. 359.

(6) Guttmann. — *J. soc. chem. ind.*, **1902**, p. 824.

(7) Böckmann. — *Die explosiven Stoffe*, **1895**, p. 218 ; Ziegall, *Méthodes d'essai chimiques et techniques des différentes catégories d'explosifs*. Conférence faite au 3e congrès international de chimie appliquée, Vienne, **1898**.

en laiton doivent être d'une seule pièce, sans soudure, et leur épaisseur doit être suffisante pour qu'ils résistent à l'explosion de 2 grammes de coton poudre. On s'assure, par un essai, qu'ils remplissent cette condition. Ce même couvercle porte, en outre, un tube mince recevant un thermomètre et un tube reliant le récipient à un réfrigérant à reflux en métal. de forme sphérique. L'alcool amylique est porté à l'ébullition en chauffant l'appareil au moyen d'un brûleur de sûreté de Koch et la température est ainsi maintenue constante à 132°.

Les tubes en verre épais, recevant la nitrocellulose, sont fermés à leur extrémité inférieure ; ils mesurent 35 centimètres de longueur et 20 millimètres de diamètre intérieur ; la capacité de 50 centimètres cubes est indiquée par un trait. L'appareil servant à l'absorption des vapeurs nitreuses se compose d'un gobelet en verre de 100 millimètres de hauteur et 30 millimètres de diamètre ; le fond de ce gobelet livre passage à un tube de verre élargi à sa partie inférieure et rodé sur le tube contenant la nitrocellulose. L'autre extrémité du tube débouche dans le gobelet et s'élève d'une certaine quantité ; c'est sur cette extrémité que l'on renverse un tube à essai élargi en son milieu en forme de boule. Le gobelet est à moitié rempli d'eau ; la boule du dernier tube a pour but d'empêcher que l'eau ne pénètre dans le tube contenant le coton poudre au cours du chauffage (1).

On peut également réaliser l'absorption en faisant barboter les gaz dans un appareil à 4 boules garni d'eau. Le tube d'un modèle spécial que nous avons imaginé dans ce but réalise l'absorption complète des vapeurs nitreuses et s'oppose à la pénétration de l'eau dans l'appareil.

L'essai ne doit porter que sur de la nitrocellulose bien sèche. Le mieux est d'effectuer sa dessiccation dans un courant d'air et à une température ne dépassant pas 50°. Lorsque la nitrocellulose est à peu près sèche, on la tamise et on achève de la sécher en présence d'acide sulfurique concentré. La proportion d'humidité qu'elle contient ne doit pas dépasser 1 $^0/_0$ On s'en assure en prélevant un échantillon de 2 grammes dans lequel on dose l'humidité par dessiccation à 80° pendant 2 heures.

L'essai de stabilité s'effectue comme il suit : on introduit dans le tube de verre 2 grammes de nitrocellulose en se servant d'un entonnoir métallique. Les fragments de matière qui adhèrent à la partie supérieure du tube sont réunis à la partie principale en le frappant légèrement ou en s'aidant d'une plume. La partie rodée à l'émeri ayant été soigneusement graissée, on met l'appareil à absorption en place. On remplit à moitié le gobelet d'eau, puis on introduit le tout dans l'appareil préalablement chauffé à 132°. Au bout de quelque temps l'air du tube s'étant dilaté s'échauffe partiellement sous forme de bulles à travers l'eau de l'appareil à absorption. En même temps, les dernières traces d'humidité retenues par la nitrocellulose s'évaporent et viennent se condenser sur les parties froides du tube central. Cette condensation rend la pression régnant dans le tube un peu inférieure à la pression atmosphérique et cette dépression subsiste le plus souvent pendant toute la durée de la formation des vapeurs nitreuses. Ce n'est que lorsque l'on se trouve en présence de nitrocellulose très instable que cette dépression se trouve remplacée par une surpression et, dans ce cas, si la décomposition s'effectue très rapidement, il peut y avoir de petites pertes de vapeurs nitreuses.

Au bout d'un temps déterminé (2 heures, s'il s'agit de la réception d'un coton poudre) on enlève les tubes de l'appareil. En raison du refroidissement, l'eau pénètre dans le tube et vient humecter le coton poudre. Si l'on s'est servi du tube à boules comme appareil d'absorption, il est nécessaire d'y introduire une petite quantité d'eau avant le refroidissement, afin d'éviter que l'air ne puisse rentrer dans l'appareil sans entraîner l'eau.

L'appareil à absorption est lavé et l'eau de lavage sert à remplir le tube jusqu'au trait indiquant 50 centimètres cubes. Après avoir bien agité, on filtre le contenu du tube dans une petite fiole à l'aide d'un papier sec. On mesure 25 centimètres cubes de la liqueur, on leur ajoute 1 centimètre cube de permanganate de potassium demi-normal, puis on effectue le dosage de l'azote suivant la méthode de Schlœsing modifiée par Schulze et Tiemmann. L'oxyde d'azote dégagé est recueilli dans un tube gradué dont la partie supérieure (10 centimètres cubes) possède un faible diamètre. On peut ainsi mesurer avec exactitude le dixième de centimètre cube. Le volume d'oxyde d'azote observé est ramené à 0° et 760 millimètres de pression. L'addition préalable de permanganate est nécessaire pour oxyder les oxydes inférieurs de l'azote à l'état d'acide azotique.

Un gramme de coton poudre de bonne qualité, chauffé à 132° pendant 2 heures, ne doit pas dégager plus de 2,5 c. c. d'oxyde d'azote.

Précautions a observer dans l'exécution des essais

Il arrive quelquefois que les nitrocelluloses instables font explosion au cours des essais. Pour éviter les accidents qui pourraient en résulter, l'ensemble de l'appareil est placé dans une enveloppe résistante portant deux glaces de 8 à 9 millimètres d'épaisseur, afin de permettre de suivre la marche de l'opération. Cette enveloppe porte un gros tube qui dirige vers une cheminée les produits dégagés par la combustion du gaz ou l'explosion du coton poudre. De plus, elle est munie de dispositions permettant d'enlever mécaniquement et sans danger les tubes de l'appareil. L'introduction de l'eau dans les laveurs s'effectue également du dehors.

Emploi de la méthode

Essai du coton poudre et de la nitrocellulose soluble.

Cette méthode a été particulièrement étudiée pour la réception du coton poudre, c'est-à-dire pour l'essai du produit fabriqué tel qu'il sert à la fabrication de la poudre sans fumée. Afin d'établir la con-

(1) La pénétration de l'eau dans l'appareil ne s'effectue que lorsque le coton est insuffisamment sec ou qu'il est de mauvaise qualité.

cordance des différentes déterminations effectuées sur une seule et même nitrocellulose, nous avonexaminé comparativement un assez grand nombre de produits provenant de diverses fabriques allemandes. Ces résultats sont rassemblés daus le tableau I.

TABLEAU I

Essais comparatifs de cotons poudres et de cotons collodions d'origines diverses

Marque des échantillons	Données relatives à leur composition			Essai de la stabilité pour chauffer à 132°				Température à laquelle la combustion se produit
	Teneur en azote	Teneur en chaux	Solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther	Volume de AzO obtenu dans chaque cas		Valeur moyenne au bout de		
				1 heure	2 heures	1 heure	2 heures	
I. Cotons poudres								
A_1	12,70 %	0,47 %	21,9 %	0,9-0,9-1,0 0.9-0,9 0,9 1,0	2,5-2,7-2,6 2,8 2,4-2,5	0,9	2,6	180°,0-181°,0
B_1	13,10 %	—	7,2 %	1,6-1,6-1,8 1,3-2,0-1,5 1,0-1,2-1,7	5,3-5,2-5,2 4,5-6,4-5,7 3,9	1,5	5,0	182°,5
C_1	12,90 %	0,62 %	7,2 %	0,7-0,7-0,8 0,7-0,6-0,7 0,7-0,7-0,8 0,8	1,7-1,7-1,6 1,7-1,5-1,8 1,6-1,7-1,9	0,7	1,7	181°,0
D_1	12,60 %	—	20,7 %	12,3-11,4-11,4 11,5-12,1-12,1	Non effectué. Explosions très fréquentes.	11,8	—	174°,0-177°,0
E_1	13,07 %	0,50 %	10,3 %	3,8-2,8-2,9-2,9 2,7-3,0-2,8-2,2 2,1-2,2	4,9 3,8 3,8-3,4 3,6-3,4-3,2	2,6	3,7	183°,0-183°,5
II. Nitrocellulose soluble								
A_2	12,00 %	0,40 %	90,5 %	0,8 0,8-0,8 0,9-1,0-0,9 1,4-1,6	2,2-2,4-2,5 1,8 2,3-3,0	1,0	2,4	182°,5
B_2	11,90 %	—	96,5 %	0,6 0,6-0,6 0,6-1,1-0,9 0,9-1,2-1,0-0,5	1,1-1,2-1,5 1,7-1,6	0,8	1,4	182°,5
C_2	12,00 %	—	99,0 %	0,8-0,7-0,8-0,7 0,9-0,8-0,9-0,9	1,8-1,6-1,7 2,0-1,5-2,0	0,8	1,8	182°,0-182°
D_2 Nitrocellulose de solubilité moyenne	12,40 %	—	47,5 %	0,4-0,7 0,8-0,7	1,4-1,5-2,0 1,8	0,7	1,7	184°-184°,5
E_2	12,30 %	0,24 %	98,5 %	0,8-0,8-0,8-0,8 0,8-0,8-0,8-0,6 0,9-0,5-0,7-0,9	1,5 1,6-1,5 1,6-1,5-1,6 1,7 1,4-2,1	0,8	1,6	182°-182°,5

La concordances de différentes valeurs obtenues pour un même échantillon est relativement bonne. Elles ne présentent de variations notables que dans le cas de nitrocelluloses insuffisamment stables. Ce fait s'explique par la circonstance que les oxydes d'azote formés en plus grande quantité dans ce cas accélèrent la décomposition de la nitrocellulose [1] et que, suivant les circonstances prédominantes, cette cause d'accélération agit plus ou moins efficacement.

Ces différences sont sans importance pour l'estimation de la nitrocellulose car la grande quantité d'oxyde d'azote mis en liberté indique nettement que le coton fourni ne répond pas aux conditions vou-

(1) Mittasch admet que la décomposition de la nitrocellulose est un cas d'autocatalyse.

lues. La présence de différences notables dans les résultats de l'essai d'un seul et même produit suffit déjà à prouver qu'il ne remplit pas toutes les conditions de stabilité désirables.

Les échantillons B_1, D_1 et E_1 du tableau I ne possèdent pas une stabilité suffisante car 1 gramme chauffé pendant deux heures fournit plus de 2,5 c.c. d'oxyde d'azote ; A_1 et A_2 sont à la limite.

Controle de la fabrication

Nous avons déjà indiqué qu'un coton-poudre de bonne qualité ne doit pas fournir plus de 2,5 c.c. d'oxyde d'azote par gramme lorsqu'on le chauffe à 132° pendant deux heures. Il est nécessaire de prouver qu'une nitrocellulose de ce genre n'est plus susceptible d'amélioration sensible par purification ultérieure et que, suivant Will (1), elle se trouve à l'état limite et possède le minimum de tendance à la décomposition.

Pour parvenir à ce résultat, nous avons prélevé des échantillons de nitrocellulose au cours des différentes périodes de la fabrication et nous les avons soumis aux essais. Ces expériences permettent d'établir l'augmentation de stabilité obtenue par un nombre croissant de lavages (Tableau II).

TABLEAU II

Influence du nombre de lavages sur la stabilité du coton-poudre

Phase de la fabrication	Coton-collodion centimètres cubes de bioxyde d'azote au bout de — Moyenne de quatre déterminations		Coton-poudre A centimètres cubes de bioxyde d'azote au bout de — Moyenne de quatre déterminations		Coton-poudre B	
	1 heure	2 heures	1 heure	2 heures	Phase de la fabrication	centimètres cubes de bioxyde d'azote au bout de 2 heures (Moyenne de quatre déterminations
Déchiqueté à moitié . .	—	—	6,1	(2)	Avant déchiquetage . .	(2)
Après déchiquetage . .	0,8	1,7	1,5	2,8	Après déchiquetage. . .	2,7
Après lavage au carbonate de soude, celui-ci étant éliminé	0,8	1,7	1,1	2,8	Après le deuxième lavave à chaud à la pile défileuse.	2,2
Après 5 lavages ultérieurs à chaud à la pile défileuse	0,7	1,7	0,9	2,2	Après le quatrième lavage à chaud à la pile défileuse	2,2
Aprèc 10 lavages à chaud à la pile défileuse . .	0,6	1,6	0,9	1,9	Après le sixième lavage à chaud à la pile défileuse	2,3
Après 15 lavages à chaud à la pile défileuse . .	0,7	1,5	0,8	2,4	Après le huitième lavage à chaud à la pile défileus°	2,3

Il ressort des résultats rassemblés dans ce tableau que le coton-poudre soumis à plusieurs lavages à l'eau bouillante, puis déchiqueté parvient à son maximum de stabilité après qu'il a subi quelques lavages à la pile défileuse. En le soumettant ultérieurement à d'autres lavages à chaud, on n'augmente pas sensiblement sa stabilité. Ces résultats sont d'autant plus dignes d'attention qu'ils expriment numériquement l'influence bienfaisante exercée par le déchiquetage sur la conservation du coton-poudre.

Dans le cas des cotons pour collodion examinés, le degré maximum de stabilité a été atteint aussitôt après le déchiquetage. Cette observation confirme le fait généralement connus, à savoir que le coton-collodion est d'un lavage plus facile que le coton-poudre. Il est aussi à remarquer que la quantité d'oxyde d'azote fourni par la décomposition du coton-collodion est plus faible que celle que donne le coton-poudre dans les mêmes conditions. Effectivement, Will a trouvé que les nitrocelluloses préparées avec de l'acide azotique étendu et pauvre en acide sulfurique se décomposent moins rapidement que celles qui ont été obtenues avec des acides concentrés.

Un coton-poudre qui ne fournit pas plus de 2,5 c.c. de bioxyde d'azote par gramme (ou 2 centimètres cubes s'il s'agit d'un coton pour collodion) après deux heures de chauffage ne peut pas être sensiblement amélioré par lavage à chaud.

Il possède donc le degré maximum de stabilité. Ce résultat a été confirmé par de nombreuses expé-

(1) *Mitteilungen der Centralstelle*, Neubabelsberg III, 5 et 8.
(2) Les échantillons ne supportent pas un chauffage aussi prolongé.

riences faites en cours de fabrication. Les autres procédés de purification, le lavage à l'alcool par exemple, n'améliorent pas essentiellement le produit purifié par lavage à l'eau chaude.

A l'aide de cette méthode, le plus haut degré de stabilité que l'on puisse obtenir par lavage d'un coton-poudre à l'eau bouillante se trouve donc établi. Les méthodes d'essai autrefois employées ne permettaient pas d'établir ce point avec une certitude suffisante, et il en résultait que l'on ne pouvait déterminer sûrement le meilleur procédé de fabrication à adopter.

Influence des produits ajoutés au coton-poudre sur sa décomposition

Il était particulièrement intéressant d'examiner l'influence de certains produits ajouté au coton poudre (carbonate de chaux, carbonate de soude, sublimé etc.) sur les résultats de l'essai, c'est-à-dire sur sa vitesse de décomposition. Avant de rapporter le résultat de ces recherches, nous donnerons quelques indications sur l'influence qu'exerce l'humidité sur les résultats des essais.

Eau

Pendant le chauffage, la majeure partie de l'eau contenue dans le coton-poudre vient se condenser sur les parties froides supérieures du tube. Lorsque la proportion d'humidité dépasse 3 %, cette eau se rassemble en gouttes qui tombent parfois sur le coton-poudre chauffé et entraînent une forte décomposition partielle limitée à la portion humectée. Cependant, dans les cas de nitrocelluloses peu stables, il survient parfois une explosion.

Ces phénomènes s'expliquent comme il suit : l'eau tombant sur le coton chauffé se vaporise aussitôt et la vapeur formée entraîne la décomposition énergique de la nitrocellulose. Le dégagement de chaleur ainsi produit, s'ajoutant à la température de 132° qui règne dans le tube, peut avoir pour résultat de porter le coton à une température telle qu'il explose brusquement.

Dans ces conditions, la vapeur d'eau favorise et accélère la décomposition. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de se servir de nitrocellulose bien sèche, ne renfermant pas plus de 1 % d'humidité.

TABLEAU III

Influence de la proportion d'humidité sur la vitesse de décomposition de la nitrocellulose a 132°

Nature de la nitrocellulose	Teneur en humidité (1)	Volume de bioxyde d'azote dégagé en 2 heures	Temps nécessaire à l'apparition des vapeurs rouges	Remarques
Coton poudre A	0,31 %	2,3 / 2,3 } 2,3	1 h. 30 m.	(1) Les échantillons à différentes teneurs en humidité ont été obtenus par dessication progressive d'un coton plus humide.
	0,76 %	2,3 / 2 4 } 2,4	1 h. 30 m.	
	1,37 %	2,5 / 2,7 } 2,6	1 h. 30 m. (faibles)	(2) Les vapeurs rouges n'apparaissent pas progressivement, mais brusquement et très fortes.
	1,97 %	2,5 / 2.6 } 2,6	Non observé	
	3,4 %	plus de 50	1 h. 30 m. (2)	
Coton poudre B	0,3 %	3,8	55 minutes	
	0,9 %	5,0	1 heure	
	1,6 %	5,9	1 heure	
	3,1 %	32,2	1 heure (2)	

Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium, souvent employé dans le lavage du coton-poudre à la pile défileuse agit, de différentes façons suivant les conditions dans lesquelles il est introduit.

L'addition de carbonate de soude anhydre ou cristallisé à 10 % d'eau à un coton-poudre de mauvaise qualité, fournissant beaucoup de bioxyde d'azote par chauffage à 132°, retarde la décomposition de la nitrocellulose. Pendant le chauffage, le carbonate de soude fixe les acides de l'azote dégagés en grande quantité et s'oppose à ce qu'ils n'agissent sur la réaction pour l'accélérer.

Dans le cas d'un coton-poudre de bonne qualité ou à peu près stable, l'action retardatrice du carbonate de soude est peu sensible. Nous avons même observé une faible accélération de la décomposition en ajoutant à ces cotons-poudres une grande quantité (10 %) de carbonate cristallisé. Dans ce cas, on doit admettre que le carbonate en présence de l'eau a agi pour saponifier la nitrocellulose.

Le carbonate de soude peut encore être ajouté en humectant la nitrocellulose avec une solution

aqueuse de ce sel et en évaporant l'eau à température modérée. Dans ce cas, on a obtenu des chiffres beaucoup plus élevés (Tableau IV, n° 6, A et B)

TABLEAU IV

Influence de l'addition de carbonate de soude sur la décomposition de la nitrocellulose a 132°

Nos	Proportion de carbonate de soude ajouté	A. Coton poudre de stabilité insuffisante Bioxyde d'azote en c. c. au bout de 2 heures		B. Coton poudre de stabilité insuffsante Bioxyde d'azote dégagé en 2 heures		C. Coton poudre de mauvaise qualité Bioxyde d'azote dégagé en 2 heures	
		—	Moyenne	—	Moyenne	—	Moyenne
1	Sans addition	2,6 2,3 2,6 2,3	2,5	4,3 3,8 4,5 4,1	4,2	25,6 25,4 23,4 23,4	23.9
2	5 °/₀ de carbonate anhydre, mélangé au coton poudre sec . . .	2,6 2,4 2,4 2,5	2,5	2,8 2,8 3,0 3,0	2,9		
3	10 °/₀ de carbonate anhydre mélangé au coton poudre sec . . .	2,6 2,6 2,5 2,6	2,5	2,8 2,7 3,0 2,8	2,8	6,6 7,2 7,2 7,5	7,1
4	5 °/₀ de carbonate cristallisé à 10 °/₀ H^2O mélangé au coton sec.	2,6 2,4 2,6	2,5	2,8 2,8 2.8 3,1	2,9	6,8 6,8 3,0 7,2	7,1
5	10 °/₀ de carbonate cristallisé à 10 °/₀ H^2O mélangé au coton sec.	4,8 5,1 5,5 5,3	5,2	5,0 5,9 6,0	5,6	6,4 6,4 7,5 8,9	7,1
6	5 °/₀ de carbonate dissous dans l'eau et ajouté au coton que l'on a séché ensuite	18,1 14,1 16,1	16,8	19,0 18,4 18,6 18,8	18,7	18,3 17,9 16,6 19,1	18,2

Carbonate de calcium

Pour examiner l'influence du carbonate de calcium, nous avons ajouté ce corps sec à un coton-poudre et à un coton-collodion de bonne qualité, puis à un coton-poudre insuffisamment stable. Les échantillons ainsi obtenus ont été étudiés par comparaison avec les nitrocelluloses correspondantes non additionnées de calcaire. Nous avons ainsi reconnu que l'addition de carbonate de calcium retarde légèrement la décomposition des cotons-poudres insuffisamment stables (1).

Chlorure mercurique

Le chlorure mercurique n'exerce qu'une faible influence sur la décomposition de la nitrocellulose.

Alcool

Avant de transformer la nitrocellulose en poudre, il arrive souvent qu'on la traite par l'alcool. C'est ainsi que si le coton-poudre doit être gélatinisé par le mélange d'éther et d'alcool, et que l'on veuille éviter la dessiccation, on le fait traverser pendant qu'il est encore humide, par un courant d'alcool, jusqu'à ce que l'eau soit complètement entraînée. Lorsque l'on applique ce procédé à une nitrocellulose dégageant beaucoup de bioxyde d'azote par chauffage, on constate qu'après ce traitement elle fournit des valeurs notablement plus faibles On peut se demander si le traitement par l'alcool a pour effet de purifier la nitrocellulose, c'est-à-dire de la débarrasser des produits instables, ou bien si c'est la petite quantité d'alcool retenue par la nitrocellulose qui retarde la décomposition. Effectivement, les dernières traces d'alcool sont très difficiles à éliminer par lavage à l'eau froide et dessiccation.

Pour élucider cette question, nous avons fait une série d'expériences dont nous exposerons brièvement la marche et les résultats.

(1) Voir aussi Thomas, *Z. angew Ch.*, **1898** p. 1003. En présence de l'eau, le carbonate de calcium saponifie légèrement la nitrocellulose ; d'autre part, les acides mis en liberté par la décomposition sont fixés et rendus inactifs.

TABLEAU V. — Examen de cotons-poudres de fabrication ancienne

Numéros	Date de fabrication	Marque	Teneur en azote %	Solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool	Température d'inflammation	Temps nécessaire à l'apparition de la réaction avec l'iodure de zinc ainsi formé	Volume de AzO en centimètres cubes à 0° 760 millimètres Moyenne 1 h.	2 h.	2 h.	2 h.	Temps nécessaire à l'apparition des vapeurs rouges
1	1875	C_1	12,6	12,8	182,0 182,5	3 minutes.	0,8 0,7	3,6 3,9	0,8	3,8	Faibles au bout d'une heure, n'augmentent pas la seconde heure.
2	1875	F_1	12,8	8,1	181,5	1 à 2 minutes.	0,8 0,8	1,5 1,5	0,8	1,5	Non apparues au bout de 2 heures.
3	1875	G_1	12,8	8,5	185.5 185,0	3 à 4 minutes.	1,3 1,5	2.3 2,6	1,4	2,5	Non apparues au bout de 2 heures.
4	1876	C_2	12,7	5,5	180,5 181,0	1 à 2 minutes.	8,7 8,4 8,8	—	8,6	—	Fortes au bout de 20 minutes.
5	1876	F_2	12,9	11,2	182,0	1 à 2 minutes.	0,4 0,5	1.0 1,1	0,5	1,1	Non apparues au bout de 2 heures.
6	1876	G_2	12,9	15,2	183,0 185,5	2 minutes.	3,2 3,4	4,9 4,2	3,3	4,6	Faibles au bout d'une heure, n'augmentent pas la seconde heure,
7	1876	W_2	12,6	5,3	183,0 185,5	2 à 3 minutes.	2,2 2,5	2,9 3,4	2,4	3,2	Non apparues au bout de 2 heures.
8	1878	F_3	12,5	7,5	181,0 181,5	1 à 2 minutes.	4,6 4,7	—	4,6	—	30 minutes.
9	1878	G_3	12,0	17,6	182,5 183,0	2 minutes.	1,3 1,4	2,2 2,2	1,4	2,2	Non apparues au bout de 2 heures.
10	1878	F_7	—	—	182,5 183,0	3 minutes, faible.	—	—	0,9	2,5	Faibles, 2 heures.
11	1883	C_4	12,8	14,5	182,0 182,5	1 à 2 minutes.	9,5 9,1 9,2 9,4	—	9,3	—	15 minutes. fortes, ne supporte pas chauffage prolongé.
12	1883	F_8	12.6	15,4	181,0	5 à 7 minutes, très faible.	3,1 3.6 3,7 3,6	—	3,5	—	1 heure.
13	1883	G_4	12,3	8,5	184,5 185,0	3 à 4 minutes.	3,1 3,3	4,7 4,1	3,2	4,4	Faibles au bout d'une heure, n'augmentent pas la seconde heure.
14	1883	W_5	12,4	19,1	182,0	2 à 3 minutes.	9,7 9,8	—	9,8	—	30 minutes fortes.
15	1883	W_6	—	—	185,0 186,0	3 minutes, faible.	—	—	.2,4	4,4	Faibles au bout d'une heure, augmentent un peu ensuite.
16	1884	F_5	—	—	173,0 174,5	1 à 2 minutes.	—	—	11,6	—	40 minutes, fortes.
17	1884	W_3	—	—	172,5 173,5	2 à 3 minutes.	—	—	12,0	—	40 minutes fortes.
18	1884	W_4	—	—	172,0 173,0	1 à 2 minutes.	—	—	15,5	—	40 minutes fortes.
19	1895	C_3	12,4	25,0	183,0 183,5	1 à 2 minutes.	0,6 0,5	1,5 1,3	0,6	1,4	Non apparues au bout de 2 heures.
20	1895	F_6	12,7	9,0	180,0 180,5	Non apparue au bout de 20 minutes.	3,2 3,3 3,2 ,2	—	3,2	—	1 heure.

Un coton-poudre récemment fabriqué, encore instable, et fournissant 11,7 c. c. de bioxyde d'azote par chauffage à 132° pendant une heure a été extrait durant six heures par l'alcool chaud. L'alcool a été éliminé par lavage à l'eau froide, et le coton ayant été séché a fourni moins de 2 centimètres cubes de bioxyde d'azote par chauffage prolongé deux heures.

Un coton-poudre de fabrication ancienne, très instable et fournissant 7,8 c. c. de bioxyde d'azote au bout d'une demi-heure de chauffage à 132° a été lavé pendant deux heures à l'alcool froid, puis traité comme précédemment. Il n'a plus fourni alors que 1,9 de bioxyde d'azote. Le même résultat a été obtenu en traitant la nitrocellulose pendant une demi-heure par l'alcool chaud.

Au contraire, si l'on humecte avec quelques gouttes d'alcool une nitrocellulose de faible stabilité, la quantité de bioxyde d'azote qu'elle fournit n'est que faiblement diminuée (6 centimètres cubes au lieu de 7,1 c. c. par chauffage à 132° pendant deux heures). On obtient un résultat analogue en imprégnant la nitrocellulose avec de l'alcool, en l'exprimant rapidement et en la séchant dans le vide (4,9 c.c. au lieu de 7,5).

Ces exemples montrent que l'alcool ne ralentit que faiblement la décomposition de la nitrocellulose à température élevée. Par contre, l'extraction par l'alcool réalise la purification de la nitrocellulose et élimine les produits instables qu'elle renferme. Ce fait possède une importance considérable pour la fabrication du coton-poudre, car l'extraction par l'alcool est un moyen permettant facilement d'obtenir un produit suffisamment stable. Abel avait déjà démontré en 1866 (1) que la nitrocellulose renferme des produits solubles dans l'alcool excerçant une influence nuisible sur sa conservation.

Examen de coton-poudre de fabrication ancienne

Nous avons rassemblé dans le tableau V des données obtenues par l'essai de cotons-poudres fabriqués par l'industrie privée depuis 1875 à 1895 et conservés à l'état humide.

Les résultats obtenus montrent qu'il est impossible d'estimer la stabilité de coton-poudre en se basant sur la réaction de l'iodure de zinc ainsi donné. Pour tous les échantillons, la coloration bleue apparait au bout de quelques minutes à l'exception de l'échantillon F^6. Au contraire, la méthode quantitative permet de reconnaître des différences caractéristiques. Pour la plupart de ces cotons-poudres F_1, G_1, F_2, G_3, etc., l'apparition prématurée de la coloration bleue n'indique pas que la décomposition soit déjà très avancée ; elle est due à la présence d'une petite quantité d'impuretés cédant facilement des oxydes d'azote.

D'autres cotons poudres (C_2, C_4, W_5, F_5, W_3 et W_4) possèdent une stabilité moins grande ; c'est ainsi que la température à laquelle ils s'enflamment spontanément est peu élevée.

Faisons remarquer en outre que plusieurs de ces cotons-poudres, malgré leur ancienneté de fabrication, remplissent encore les conditions que l'on en exige aujourd'hui.

Modification de la stabilité de la nitrocellulose par chauffage a 132°

Nous avons utilisé accessoirement les échantillons de cotons-poudres de fabrication ancienne à l'étude des modifications que subit leur solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool sous l'influence du chauffage à 132° pendant deux heures. Les chiffres du tableau VI montrent que cette solubilité augmente considérablement mais il n'existe aucune relation nette entre la perte de bioxyde d'azote et l'accroissement de solubilité.

TABLEAU VI

Numéro	Marque de l'échantillon	Quantité de bioxyde d'azote dégagé en deux heures	Solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool	
			avant le chauffage	après chauffage à 132° pendant deux heures
1	G_3	2,2 c.c.	17,6 %	55,9 %
2	W_2	3,2 c.c.	5,3 »	10,0 »
3	G_4	4,4 c.c.	8,5 »	41,1 »
4	G_1	4,5 c.c.	8,5 »	21,8 »
5	W_5	9,7 c.c. au bout d'une heure	19,1 »	39,3 »

Nous avons effectué une seconde série d'essais en employant des nitrocelluloses nouvellement fabriquées et possédant des solubilités très diverses dans le mélange d'éther et d'alcool. Tous ces échantillons possédaient une stabilité suffisante pour satisfaire aux conditions de réception des cotons-poudres. Le chauffage a été prolongé pendant un temps variable entre 1 et 6 heures, et l'augmentation de solubilité a été examinée toutes les heures. Les résultats obtenus dans ces conditions sont consignés dans le tableau VII.

(1) *Chem. News* **1866**, XIV, 18 et *Dingl, polyt. Journ* , CLXXXV, p. 150.

TABLEAU VII

Nos	Désignation de la nitrocellulose	Solubilité en $^0/_0$ dans le mélange d'éther et d'alcool après chauffage à 132° pendant un temps de							
		avant chauffage	1 heure	2 heures	3 heures	4 heures	5 heures	6 heures	Chauffage en tube ouvert pendant 6 heures
1	A.	4,7	6,6	11,4	18,0	40,0	64,2	82,5	28,0
2	B.	7,7	10,4	16,0	21,0	44,1	73,1	86,6	37,4
3	C.	9,9	11,7	16,0	28,0	54,1	78,1	71,8	37,6
4	D.	20,0	26,5	32,1	36,3	61,9	96,1	76,4	58,2
5	E.	22,4	25,0	28,1	30,1	48,0	65,2	64,5	45,1
6	F.	81,2	86,4	94,0	96,0	96,6	99,0	99,0	95,8
7	G.	Entièrement soluble à l'exception de quelques fibres							94,5

On voit que dans ce cas encore la solubilité a augmenté par chauffage, mais l'accroissement n'est pas aussi important que pour les nitrocelluloses conservées pendant longtemps. De plus, la solubilité augmente avec la durée de chauffage. Pour quelques nitrocelluloses (coton-poudres) la solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool après chauffage dépasse 75 $^0/_0$. La solubilité dans l'alcool subit également une augmentation notable.

L'augmentation de solubilité est beaucoup plus faible lorsque les échantillons de coton-poudre sont chauffés dans les tubes fermés par un bouchon simplement posé sur leur extrémité. Il semble donc que la réaction donnant lieu à la formation des produits solubles s'effectue plus rapidement sous pression que dans les conditions ordinaires. Bien que ce phénomène ne soit pas complètement expliqué, il semble que l'on puisse l'attribuer à une oxydation de la nitrocellulose par les oxydes d'azote provenant de sa décomposition. Nous avons entrepris des expériences sur ce point particulier dont les résultats seront publiés ultérieurement.

Nous devons encore faire remarquer que les cotons-poudres chauffés pendant longtemps, lavés abondamment à l'eau froide, puis séchés, se comportent comme la nitrocellulose stable lorsqu'on les chauffe de nouveau à 132° Cette observation concorde avec le fait, bien connu dans les fabriques de coton poudre, que les cotons dont la stabilité a diminué à la suite d'une longue conservation peuvent être rendus rapidement stables par un lavage à l'eau.

Extension de la méthode d'essai des nitrocelluloses

Dans toutes les expériences qui précèdent, la durée de chauffage a toujours été limitée à deux heures car l'expérience montre que ce temps suffit pour apprécier la stabilité d'un coton-poudre. Mais il est évident que l'on peut prolonger le chauffage pendant plus longtemps et doser toutes les heures, ou a tout autre intervalle de temps, la quantité d'oxydes d'azote mis en liberté. On peut par ce moyen, de même que par les méthodes de Will et de Mittasch, suivre exactement la marche de la décomposition. Mais comme les résultats successifs obtenus se rapportent à différents échantillons d'un même coton-poudre, il est évident qu'ils ne sauraient présenter les mêmes garanties d'exactitude que ceux que l'on obtient pas les deux méthodes précédentes qui permettent d'opérer sur un seul et même échantillon.

Le tableau VIII reproduit les résultats obtenus en examinant dans ces conditions différents échantillons de cotons poudres et de cotons collodions.

On voit que la mise en liberté des oxydes d'azote progresse lentement et régulièrement à mesure que le temps s'accroit sans que l'on constate d'accroissement brusque pendant les cinq premières heures de chauffage. Ceci démontre que les nitrocelluloses examinées sont de bonne qualité et possèdent une homogénéité satisfaisante.

Si l'on représente graphiquement la décomposition de ces différents cotons-poudres à l'aide des données du tableau VIII, on obtient une ligne sensiblement droite. Les courbes établies par Will et Mittasch sont, elles aussi, presque droites pendant les cinq premières heures de chauffage ; ce n'est qu'au bout de cette période que la vitesse de décomposition augmente peu à peu et que la courbe s'élève. Vers la fin de la réaction, la courbe se rapproche de nouveau de l'axe des abscisses en raison de la diminution de la vitesse de décomposition.

TABLEAU VIII

MARCHE DE LA DÉCOMPOSITION DE DIVERSES NITROCELLULOSES PENDANT LES CINQ PREMIÈRES HEURES DE CHAUFFAGE A 132°

Nos	Désignation de l'échantillon	Proportion d'humidité trouvés au dosage	Volume de bioxyde d'azote fournis par 1 gramme au bout d'un chauffage de									
			1/2h	1h	1h 1/2	2h	2h 1/2	3h	3h 1/2	4h	4h 1/2	5h
1	A_1 Coton poudre 1903 . .	0,45 %	0,6	0,9	1,7	2,6	2,9	3,9	4,3	7,3	7,1	7,4
2	A_2 Coton collodion 1903. .	0,55 »	0,7	0,9	1,8	2,3	2,4	3,9	4,3	5,9	5,6	6,8
3	B_1 Coton poudre 1903 . .	0,5 »	0,8	1,1	1,7	2,5	2,9	3,3	3,8	5,5	5,9	6,7
4	B_2 Coton poudre 1903 . .	0,5 »	0,8	1,1	1,7	2,3	2,4	3,9	4,3	5,9	5,6	6,8
5	C_1 Coton poudre 1903 . .	0,4 »	0,9	0,9	1,4	2,3	2,9	3,8	4,3	6,0	—	7,8
6	D_1 Coton collodion 1903. .	0,5 »	0,8	1,3	2,0	2,8	2,9	4,3	4,7	6,1	—	6,9

Les conclusions les plus importantes de ces recherches sont les suivantes :

La méthode de dosage des oxydes de l'azote permet de déterminer d'une façon simple et rapide le degré de stabilité d'une nitrocellulose ; le dosage porte sur les produits dégagés par le chauffage à 132° et pendant deux heures du coton-poudre. Une nitrocellulose de bonne qualité ne doit pas fournir plus de 2,5 c.c. de bioxyde d'azote par gramme. Pour le coton-collodion, cette limite doit être abaissée à 2 centimètres cubes.

A l'aide de cette méthode, il est possible de suivre la progression de la stabilité de la nitrocellulose au cours de sa fabrication et de modifier la méthode adoptée en conséquence.

Les substances ajoutées au coton-poudre : eau, carbonate de soude ou de chaux, etc. modifient les résultats de la méthode en ce sens qu'elles accélèrent ou retardent la vitesse de décomposition.

Le traitement de la nitrocellulose par l'alcool (extraction) constitue un procédé remarquable de purification.

La solubilité de la nitrocellulose dans le mélange d'alcool et d'éther augmente considérablement lorsqu'elle a été chauffée à 132°.

La pratique de la fabrication des explosifs. Le mélange des matières.

Par **M. L. W. Dupré**.

(*Chemiker Zeitung*, p. 594, **1904**).

Le mélange des produits explosifs s'effectue suivant deux procédés : à l'état sec, à la main ou dans des tambours rotatifs à marche lente ; à l'état humide dans des mélangeurs ou des broyeurs. Le mélange sec à la main ou au tamis est employé pour les produits qui sont trop sensibles pour une opération mécanique, ou dont les propriétés s'opposent au mélange par voie humide. Tels sont, par exemple, le mélange de la nitroglycérine avec le coton poudre, avec les graisses ou les substances analogues. Un passage répété à travers des tamis à mailles décroissantes permet déjà le plus souvent d'obtenir un mélange homogène à l'œil de ces corps. S'il s'agit du mélange de corps en poudre ou de coton-poudre ou de laine de bois avec des composés pulvérisés, on se sert du tambour rotatif. L'opération s'effectue, en général, en 1/2-1 heure.

Le mélange humide sert à obtenir une répartition plus complète des substances en présence et à provoquer une élévation de la densité du mélange, ou enfin à le mettre dans un état qui soit approprié à son moulage. C'est ainsi que notamment la répartition parfaite des corps gras solide exige un passage de 5-6 heures dans le mélangeur. On obtient encore plus facilement le résultat cherché en élevant la température de l'appareil au-dessus du point de fusion du corps gras.

Si le mélange humide ne doit pas augmenter la densité ou si la sensibilité du produit au frottement mécanique est très grande, on se borne à agiter simplement la masse. Tel est le cas du mélange des produits pour préparer la poudre en grains. Si l'on augmentait sa densité, la préparation des grains rencontrerait d'assez grosses difficultés. Dans ce cas, comme le mélange intime est cependant nécessaire, on a recours à un tamisage subséquent de la masse.

On a construit des machines spéciales pour mélanger les composants de la gélatine explosive. Car, pour cette opération, il faut chauffer la masse et elle devient alors très sensible aux actions mécaniques. Les explosifs non gélatinés, ou seulement gélatinés superficiellement, si l'on ne les emploie pas à l'état pulvérulent dans des cartouches doivent être additionnés d'un agglutinant pour qu'on puisse les mouler. Dans ce but, on emploie les colles les plus diverses : gomme, dextrine, etc... Souvent aussi on ajoute des corps gélatineux qui favorisent le moulage. On ajoute aussi souvent de l'amidon et l'on doit dessécher alors à assez haute température pour qu'il se forme de l'empois (70-80°), sinon il y a décomposition à la longue. Il se produit aussi facilement une décomposition des explosifs gélatinés s'ils renferment du tanin. Pour les explosifs poreux additionnés d'amidon, il faut ajouter un agent de conservation ; j'ai trouvé que quelques pour cent d'acide picrique sont très appropriés à ce but. Comme « pseudo-

gélatinisants » on peut se servir des hydrates d'alumine ou de fer, lorsque la nature de l'explosif le permet. On humecte l'explosif avec une solution de sel de ces métaux et on ajoute de l'ammoniaque. Ces hydrates forment, comme on le sait, une masse volumineuse et gélatineuse qui, par dessiccation, se durcit et se contracte fortement. L'addition de liquide à la masse doit se faire prudemment, autrement on s'exposerait à une séparation des composants par cristallisation. Souvent aussi il y a lieu de substituer un liquide organique à l'eau qui pourrait faciliter une réaction quelconque ; pour les explosifs gélatinés, on emploiera surtout l'éther et l'alcool, l'acétone, l'éther acétique et l'acétate d'amyle. Et c'est à l'acétone qu'on donnera souvent la préférence en raison de son point d'ébullition peu élevé et de son action gélatinisante intense. On sait aussi que le procédé Robertson et Ristoul (*Eng. Pat.*, 259(-3-4, **1901**) permet de récupérer facilement ce dissolvant lors de la dessiccation. On avait jusqu'ici élaboré nombre de méthodes pour la régénération des dissolvants coûteux, mais aucune autre n'a donné de bons résultats en pratique.

Le contrôle analytique du dissolvant résiduel n'est qu'exceptionnellement nécessaire, sauf en ce qui concerne l'humidité.

Pour le degré de répartition des éléments dans le mélange, on se sert du microscope ou mieux de la durée de combustion ou de l'essai au tir. Dans ce but, il est nécessaire de préparer des grains rapidement desséchés ou de fabriquer des solides de dimensions déterminées avec l'explosif, ceux-ci peuvent aussi servir à déterminer la densité. Pour fabriquer les grains au laboratoire, je me sers d'une tôle mince de fer, percée de trous et maintenue dans un châssis de bois. Je fais passer la masse à travers les trous avec un bouchon ; ensuite je secoue les grains sur un tamis lâche pour en enlever la poussière, les grains servent à l'essai de tir et à la détermination de la densité (*Chemiker Zeitung*, p. 358, **1904**). Pour la détermination de la durée de combustion, on se sert de baguettes minces. Pour les confectionner on se sert d'un bloc de bois dans lequel on fore un trou de dimensions convenables et dans lequel pénètre à frottement doux une baguette de bois. On bourre la masse explosive dans le moule et on la sort au moyen de la baguette. Si la masse est collante, on garnit le moule d'un peu d'huile ou de talc. On détermine la densité en pesant la baguette dont le volume est connu. Pour mesurer la vitesse de combustion on fixe verticalement la baguette et on mesure la durée de combustion d'une longueur donnée.

La pratique de la fabrication des explosifs. Le broyage des matières.

Par **M. L. W. Dupré.**

(*Chemiker Zeitung*, p. 358, **1904**.)

Le broyage des matières premières non explosives par elles-mêmes, s'effectue avec les appareils en usage dans les autres branches de l'industrie chimique. La première question qui se présente est celle du degré de finesse à obtenir. La meilleure utilisation de l'énergie est évidemment obtenue en broyant en poudre excessivement fine. Mais il faut souvent tenir compte d'autres considérations. C'est ainsi que les explosifs préparés avec du chlorate en poudre sont beaucoup plus sensibles au choc que ceux dans lesquels on emploie le sel en petits cristaux. Ceux-ci agissent évidemment comme un matelas lors du choc. Pour les explosifs non gélatinés mais agglomérés au moyen d'une colle on nuirait souvent à la compacité du produit en employant des matières trop finement broyées. C'est ainsi que le bois broyé permet d'obtenir facilement de ces agglomérés, alors que la poussière de charbon de bois ne permet pas même d'obtenir des grains un peu cohérents. On sait aussi que la poudre ne doit pas être trop finement broyée si l'on veut la comprimer en blocs sans substance agglutinante. Pour le coton-poudre la question est encore ouverte : doit-on le réduire en menus fragments avant ou après l'avoir fait bouillir, pour le purifier complètement. Au premier abord le premier procédé paraît préférable ; on ne l'emploie cependant jamais, sinon en présence de carbonate de chaux, autrement on aurait à craindre la décomposition du produit. Et les produits de décomposition paraissent être différents dans ce cas de ceux qui se forment à partir de la nitrocellulose en masses compactes. Préparée par le premier procédé, la nitrocellulose paraît stable quand on l'essaye à l'iodure d'amidon, mais, par la méthode de Will modifiée, on reconnaît qu'elle est impure. En outre, il n'est pas facile d'empêcher la nitrocellulose réduite en menus fragments d'arriver au contact des tubes de vapeur et de la vapeur elle-même alors qu'on y arrive très facilement avec un double-fond perforé pour la nitrocellulose brute. Si le produit doit être gélatinisé ultérieurement il n'est pas toujours nécessaire de le réduire en fragments et l'on a l'avantage d'éviter, au séchage, une formation dangereuse de poussières.

Il est plus difficile de broyer les explosifs qu'on ne peut, comme la nitrocellulose, protéger, par la présence d'une grande quantité d'eau, d'une décomposition subite due à une action mécanique. Souvent on peut ajouter ces corps à l'état de solution ou encore on les mélange à d'autres composés et on les passe à plusieurs reprises sur de fins tamis. A cet égard les picrates sont très incommodes, lorsqu'il faut les employer à un état de division extrême, et pour obtenir une combustion incolore, il faut, notamment pour le picrate d'ammonium, qu'il soit en cristaux excessivement petits. J'ai vu dans une fabrique américaine un essai fait pour résoudre la question. On y préparait le picrate d'ammoniaque comme il suit : on étalait dans un bac plat en bois de l'acide picrique, on versait dessus de l'ammoniaque concentrée et l'on réunissait la masse avec des rateaux en bois. Le produit obtenu paraissait amorphe et facile à émietter. Mais ce procédé présentait de nombreux inconvénients. On ne peut ainsi obtenir un picrate neutre ; il se produit de fortes pertes en ammoniaque ; enfin, si l'acide picrique est en cristaux un peu grossiers on obtient un produit qui durcit beaucoup en séchant. De plus, on ne peut opérer

qu'en plein air à moins de se servir de respirateurs. Pour remédier à ces défauts, je procède autrement. Je prépare une solution chaude et fortement concentrée de picrate d'ammonium et je la laisse couler sur de la glace ou de la neige, on essore ensuite rapidement et l'on emploie les eaux-mères, qui donnent naissance à des cristaux beaucoup plus gros, pour une nouvelle opération. Sur le filtre on obtient un produit régulier très fin.

Le degré de finesse des matières doit naturellement être sévèrement contrôlé au cours de la fabrication. On emploie pour cela, comme on sait, des tamis à mailles déterminées. On peut aussi recommander une détermination du volume du produit broyé. On peut très bien employer, pour une détermination rapide, la capsule de verre qui sert à boucher les lampes à alcool. On remplit ce récipient de la poudre et on en renverse dix fois le contenu sur une table. On divise à la règle et l'on pèse. Il faut toujours tenir la règle inclinée pour faire la division sans bavure.

Une cause d'exsudation de la nitroglycérine dans les composés gélatineux.

Par **M. C. Napier Hake.**

(*Journ. of the society of chemical industry*, vol. XXIV, p. 915, **1905**.)

Le rejet des explosifs pour cause d'exsudation a été relativement rare ces dernières années, dans l'étendue de ma juridiction en Australie. Toutefois. une marque surtout d'explosifs importés paraissait plus que les autres susceptible d'exsudation. A part ce défaut, l'explosif était de bonne qualité en ce qui concerne ses propriétés physiques et chimiques.

En examinant soigneusement à la loupe les cartouches on apercevait de minuscules gouttes de nitroglycérine sur l'extérieur des enveloppes. On remarqua également que les enveloppes étaient de nature absorbante. En enlevant une de ces enveloppes et en laissant tomber dessus un poids, on obtint une détonation. A l'analyse on reconnut que l'enveloppe contenait 20 % de nitroglycérine.

On fit les expériences suivantes pour montrer que cette exsudation était due à la qualité du papier dont on fait l'enveloppe.

Dans chaque expérience on choisit quatre cartouches de trois marques de « composés de gélatine ». On marqua les enveloppes des cartouches A, B et C et les explosifs *x*, *y*, *z* respectivement. D représente des enveloppes qui me furent remises par des agents de la marque A*x* et qui étaient employées au lieu d'enveloppes de la qualité A.

Les cartouches A*x* avaient laissé transpercer la nitroglycérine, aussi les explosifs *x* furent remis dans des cartouches A pareilles à celles qu'on avait enlevées. Les autres cartouches furent employées telles que, car on n'observait aucune trace d'exsudation.

On fabriqua des boîtes exprès pour les expériences et on plaça dans chacune d'elles une cartouche des quatre séries et on les soumit à une pression directe de 5 livres pendant 72 heures à une température variant de 66 à 68° F (18,8° C. à 20° C.). Tous les 24 heures on examina les cartouches.

TABLEAU I

Durée de l'expérience exprimée en heures	Explosif X dans cartouche A	Explosif Y dans cartouche B	Explosif Z dans cartouche C
24	Enveloppe tachée à l'extérieur par la nitroglycérine	Pas d'exsudation	Pas d'exsudation
48	Perles de nitroglycérine à l'extérieur de l'enveloppe. . . .	»	»
72	L'enveloppe couverte extérieurement et intérieurement de nitroglycérine	»	»

Les explosifs et les enveloppes furent interchangés. On mit *x* dans B, C et D et *y* et *z* dans A, on refit l'expérience précédente avec les mêmes conditions.

TABLEAU II

Durée de l'expérience	Explosif *x* avec enveloppes B, C, D	Explosifs *y* et *z* dans des enveloppes A
24	Pas d'exsudation	Enveloppes tachées, légère exsudation traversant les enveloppes.
48	»	Exsudation plus forte.
72	»	Les enveloppes couvertes à l'extérieur et à l'intérieur de nitroglycérine.

On répéta quatre fois les expériences sus-mentionnées dans des conditions identiques et les résultats obtenus confirmèrent les premières expériences.
On examina alors les enveloppes avec les résultats suivants :

	A	B	C	D
Cendres.	1,22 °/₀	0,47 °/₀	0,70 °/₀	0,50 °/₀
Plongées dans un lait de chaux pendant 4 heures	Jaune tirant sur le brun	Pratiquement pas de réactions	Pratiquement pas de réactions	Pratiqnement pas de réactions
Plongées dans une solution aqueuse de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium pendant 5 minutes.	Teinte bleu foncé	Pratiquement pas de réactions	Pratiquement pas de réactions	Pratiquement pas de réactions

Du papier de pâte de bois donna la même teinte bleue, comme avec A, après immersion dans une solution de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium de même concentration et pendant le même temps (5 minutes environ).

Les réactions que nous venons de signaler, indiquent que les enveloppes A sont en papier de ligno-cellulose ou contenant pas mal de ligno-cellulose.

Lotter (1) dans une note sur « Parchement Paper for Osmoses and other purposes » dit : « Le papier parchemin se prépare par l'action de l'acide sulfurique sur du papier non collé, de préférence celui qui a été fabriqué avec des chiffons de coton et exempt de matières telles que de la pâte de bois, qui charbonne sous l'action de l'acide sulfurique, formant de petits trous dans les papiers terminés. » Cette remarque intéressante semble expliquer l'origine de la porosité des enveloppes A. C'est à cette porosité qu'on doit attribuer l'exsudation de l'explosif qu'elles renferment.

Ce fait est de nouveau confirmé par ce fait que, depuis que nous avons terminé les expériences ci-dessus, 200 000 livres d'explosifs (livre anglaise de 453 grammes) enveloppés dans des cartouches D ont été importés et on n'a signalé qu'une fois une exsudation dans quelques cartouches et encore à l'extrémité seulement. Et encore j'ai conclu, après examen attentif, que cela provenait du fait que l'explosif frais avait été très serré dans l'enveloppe.

Ce qui fait voir que l'exsudation n'est pas le fait de l'explosif c'est que l'explosif, x enfermé dans A transperçait cette enveloppe et laissait intactes les enveloppes D. Il en résulte que la marque Dx ne diffère pas de Ax par un changement dans la fabrication de la nitroglycérine. Dans les expériences sous pression, la nitroglycérine retirée des cartouches Dx et transportée dans des enveloppes A, les perçait avec la même rapidité que Ax.

Discussion

M. Steel regrette qu'on n'ait pas fait un examen microscopique puisque la porosité du papier paraissait être en cause. On aurait pu ainsi apercevoir les pores. Il pense que l'essai chimique n'est pas concluant pour la ligno-cellulose.

M. Dixon pense que bien des accidents occasionnés par la nitroglycérine sont dûs à l'exsudation qui vient d'être signalée. Il semble résulter de là que les fabricants ne s'occupent pas assez de surveiller la fabrication.

Le Président demande si la porosité étant causée par le charbonnage provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le papier, on ne pourrait pas apercevoir les petits points noirs qui doivent se produire.

M. Hake répond qu'il a oublié de mentionner que les enveloppes étaient faites de papier parcheminé. Dans la fabrication du papier parcheminé le papier est attaqué, la fibre gonfle et se gélatinise et quand on traite par l'eau il se forme un hydrate de cellulose qui bouche les pores du papier et le rend plus imperméable au passage des liquides. N'ayant pas eu en main des échantillons du papier avant parchemination, il n'aurait servi à rien de l'examiner au microscope, puisqu'on n'aurait pas pu comparer. Les enveloppes A sont plus exsudées que B, C, D. Ceci ne fut pas mentionné, car il pensait que l'essai chimique était suffisant avec les épreuves pratiques.

Les essais chimiques qu'on a contestés sont pourtant reconnus comme caractéristiques de la ligno-cellulose.

Aucun explosif ayant exsudé n'a été admis dans la consommation. Aussi l'exsudation qui a fait le sujet de cette note est un fait rare, étant donné que c'est la seule fois en quinze ans qu'il en ait eu connaissance.

---

(1) *Journal of the soc. of chemical industry*, **1895**, p. 58.

VARIA

Le « Moniteur Scientifique » à l'Exposition internationale de Bruxelles de 1905.

La direction du *Moniteur Scientifique* ayant été sollicitée d'adresser quelques exemplaires à l'Exposition internationale, a reçu, à la date du 24 octobre, avis que le Jury des récompenses lui avait décerné un diplôme de médaille d'or (1).

Nous ne pouvons que remercier les amis inconnus qui nous ont fait attribuer cette distinction.

La médaille d'or au *Moniteur Scientifique* et le prix Nobel, pour la Chimie, à Adolphe Baeyer, c'est plus qu'il n'en faut pour que cette année 1905 soit marquée d'un trait noir par les candidats perpétuels au prix Nobel, nous avons nommé MM. Marcelin Berthelot et Moissan.

Le choix de Ad. Baeyer, qui est déjà ratifié par tout le monde savant, sera particulièrement désagréable à M. Marcelin Berthelot. Après Fischer et Ramsay choisir Ad. Baeyer qui, il y a quatre ans à peine, relevait des séries d'erreur (2) où ces savants ont montré l'inexactitude complète des expériences et théories (bien entendu) de M. Marcelin Berthelot et confirmé la rigueur des anciennes expériences de Thénard dans les communications de M. Marcelin Berthelot, c'est comme un fait exprès.

Ad. Baeyer, né en 1835, est encore un jeune homme en considération de M. Marcelin Berthelot qui est de 1827.

Il faut croire qu'à Stockholm on ne prend pas l'âge en considération, Ad. Baeyer aujourd'hui avec le prix Nobel se consolera facilement de ne pas avoir obtenu la médaille Lavoisier que M. Marcelin Berthelot empêcha qu'on lui attribuât l'année dernière à l'Académie des sciences pour se venger.

Quant à M. Moissan nous allons lui indiquer un procédé infaillible pour arriver au prix Nobel.

1° Obtenir que M. Marcelin Berthelot se retire devant lui.

2° Fabriquer du diamant artificiel et non du carbure de silicium comme il l'a fait encore dernièrement devant Don Carlos.

Comme il lui sera aussi difficile d'obtenir l'un que l'autre, il en sera pour ses visites, démarches, sollicitations de toutes sortes.

Un petit cristal de diamant artificiel et ce n'est pas 100 000 francs, mais 105 000 francs qu'il touchera car le pari de M. Ch. Combes tient toujours.

Un nouvel élément, le radiothorium, dont l'émanation est identique à celle du thorium (3)

Par **Sir William Ramsay**.

Au commencement de l'année 1904, on m'a soumis un échantillon d'un minerai provenant de l'île de Ceylan. La forme de ce minéral, qui était assez homogène, était apparemment cubique. Il avait une densité supérieure à 9 ; la couleur était d'un gris foncé, et une expérience facile me démontra qu'il donnait au rouge environ 9 centimètres cubes d'hélium par gramme ; la cléveite n'en fournit que 2,5 c. c. Il était fortement radioactif, et il paraissait constitué principalement par un mélange de terres rares, dont le thorium était la plus abondante. M. Dunstan, qui avait à sa disposition quelques grammes de cette matière, après une analyse approximative, l'a appelé « thorianite », non assez caractéristique.

On m'avait offert à peu près 250 kilogrammes de ce minerai à un prix modéré ; dans l'espérance que l'on pourrait en extraire une quantité considérable de radium, je l'ai achetée.

Tout en désirant éviter de sortir de mon sujet, il y a quelque intérêt à mentionner que l'attaque au bisulfate de soude dans une cornue de fer m'a donné un rendement d'environ 1 mètre cube d'hélium presque pur, avec lequel on pense faire des expériences intéressantes relatives à la liquéfaction, à la constante Joule-Kelvin, et à d'autres propriétés physiques qui ne peuvent être déterminées qu'en opérant sur une grande quantité de gaz. C'est un devoir agréable pour moi de remercier ici MM. Thomas et Charles Tyrer qui ont eu l'obligeance de m'aider à faire les extractions préliminaires sur une échelle plus grande que je n'aurais pu le tenter dans mon laboratoire.

Le produit, après fusion avec le bisulfate de soude, était en grande partie soluble dans l'eau. Le résidu insoluble est entré en solution en le traitant par l'acide chlorhydrique étendu bouillant, après quoi il ne restait que de la silice et des sulfates insolubles, dont la plus grande partie était formée par du sulfate de plomb. La fusion avec du carbonate de soude les changea en carbonates, et il était facile ensuite de faire la séparation de la silice, du plomb, de la baryte et de la chaux selon les méthodes connues. A la fin, il restait environ 25 grammes de carbonate de baryte, qui possédait une radioactivité assez grande, égale à celle de 14 milligrammes de bromure de radium.

---

(1) La *Médecine Scientifique* obtenait en même temps un diplôme d'honneur et une médaille d'or.

(2) Ad. Bayer et Villiger (action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent) *Moniteur Scientifique*, **1901**, p. 758.

(3) Communication faite au Congrès de radiologie, à Liège, septembre 1905.

A cette époque, le Dr Hahn, un de mes élèves, a eu la bonté de s'occuper de la séparation du radium par le procédé de Giesel, c'est-à-dire par la cristallisation fractionnée des bromures. Ayant dissous les carbonates dans l'acide bromhydrique pur, il entreprit la séparation du radium. Mais après quelques cristallisations, il était évident qu'un nouveau corps radio-actif était mélangé au bromure de radium, et que sa solubilité était même plus grande que celle du bromure de baryum ; en outre, la radioactivité augmentait dans les fractions extrêmes, en décroissant dans les fractions intermédiaires. Tandis que la radioactivité des parties les moins solubles était évidemment causée par le radium, vu que leur émanation était celle du radium, il n'y avait pas de doute que la radioactivité des parties les plus solubles était identique à celle du thorium. Il fallait donc opérer la séparation des deux substances radioactives, opération délicate et pénible dont le succès doit être attribué aux efforts de M. Hahn.

Dans une première tentative on a utilisé la propriété que possède l'ammoniaque de précipiter l'oxyde de thorium hydraté, en laissant en solution le baryum et le radium. Mais, de fait, cela n'est pas si simple, à cause de la formation d'une « solution solide » du radium dans le précipité gélatineux, ou bien à cause de l'entraînement mécanique du radium dans ce précipité En outre, la quantité du précipité formé était minime ; aussi a-t-on trouvé avantageux d'ajouter une goutte de chlorure ferrique avant la précipitation afin d'obtenir une masse plus considérable. Néanmoins, le précipité d'oxydes hydratés, ainsi séparé, a toujours entraîné du radium.

La séparation de la nouvelle substance d'avec le fer, n'a pas été facile. On a essayé plusieurs méthodes :

a) En ajoutant de l'acide oxalique au liquide, préalablement acidifié par l'acide chlorhydrique étendu. Cependant, cette méthode n'est pas à choisir ; car la quantité qui se précipite est extrêmement faible. On ne l'a employé qu'une fois, avant la séparation de la chaux.

b) En additionnant la solution d'un excès de carbonate d'ammoniaque à froid. Lorsque la solution est ensuite chauffée, il se sépare une minime quantité d'un précipité fortement radioactif. Ce procédé présente cependant le désavantage que le fer, étant un peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque, se sépare d'abord lorsqu'on chauffe ensuite la solution ; il entraîne alors avec lui une grande proportion de la substance radioactive, bien que celle-ci paraisse posséder les propriétés de l'hydroxyde du thorium, plus encore que celles de l'hydroxyde du radiothorium.

c) Par précipitation fractionnée avec l'ammoniaque d'une solution du sulfate, à laquelle on avait ajouté une trace d'acide chlorhydrique ; il faut éviter avec soin que le liquide ne devienne alcalin. Il se précipite des flocons incolores, avant que le fer se manifeste, avec sa couleur jaune.

d) Par précipitation fractionnée d'une dissolution de l'oxalate dans l'acide chlorhydrique étendu, en ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à réaction neutre. Tant que la solution reste acide, il ne se précipite que des traces d'un corps floconneux. Le précipité produit par l'ammoniaque ne se dissout pas dans un excès d'oxalate d'ammonium, même après ébullition ; ce qui prouve *l'absence du thorium.*

Propriétés chimiques du radiothorium. — En général, cette substance ressemble beaucoup aux terres rares. Elle donne un oxalate insoluble, qui ne se dissout pas dans l'oxalate d'ammonium, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu. Avec l'ammoniaque, elle donne un précipité semblable à l'alumine ou à la thorine hydratée. Le sulfate est soluble, ce qui le distingue du radium.

Propriétés radioactives du radiothorium. — La nouvelle substance, à l'état d'hydroxyle, ou de sel dissous dans l'eau, laisse échapper continuellement une émanation qui possède les mêmes propriétés que celles du « thorium ». Comme pour l'émanation du thorium, sa radioactivité diminue de moitié en 55 secondes. La période de l'activité induite est aussi identique avec la période correspondante pour l'émanation du thorium. Les préparations différentes de cette substance, possèdent des pouvoirs radioactifs différents, selon la méthode de traitement ; par exemple, les produits chauffés sont moins actifs que ceux qui n'ont pas été portés au rouge. D'un autre côté, l'oxyde, fortement chauffé au chalumeau, donne plus de rayons β, car son « activité induite » est plus forte. Le produit, après avoir été fortement chauffé, brille dans l'obscurité ; mais sans échauffement préalable, il ne manifeste pas ce phénomène. On obtient le même résultat en refroidissant un des sels au moyen d'air liquide, quoiqu'à un moindre degré ; les rayons β sont plus abondants après le refroidissement pendant une nuit ; mais lorsque le sel a repris la température ordinaire, l'activité diminue, au fur et à mesure que l'activité induite baisse jusqu'à la valeur primitive. Les échantillons refroidis, cependant, ne montrent pas de « self-luminosité ».

Si l'on enveloppe dans du papier quelques milligrammes d'une forte préparation du nouveau corps, de manière à empêcher les rayons directs d'atteindre un écran de sulfure de zinc phosphorescent, les échantillons les plus actifs donnent lieu à un phénomène semblable à celui du spinthariscope ; le gaz qui s'échappe, ressemble au gaz d'actinium, ou d'émanium, c'est-à-dire aux substances de M. Debierne ou de M. Giesel. Ces savants ont eu l'obligeance de mettre à notre disposition des échantillons de leurs préparations ; par leurs propriétés radioactives, elles sont toutes deux identiques. Toutes deux émettent un gaz, dont la vie n'est que de quelques secondes ; et si l'on place un écran de blende près de l'un ou de l'autre de ces corps, une luminosité se produit, et disparaît lorsqu'on souffle sur l'écran. Nous avons trouvé en outre, que cette luminescence réapparaît beaucoup plus vite lorsque l'écran se trouve au-dessus du papier dans lequel le corps actif est enveloppé, que lorsque l'écran est au-dessous. Ces observations conduisent à la conclusion qu'il faut attribuer la luminescence à l'*ascension* d'un gaz, et que ce gaz est plus léger que l'air atmosphérique. Je sais bien que l'on croit avoir démontré que l'émanation du radium est beaucoup plus lourde que l'air atmosphérique, et qu'elle possède une densité d'environ cent fois celle de l'hydrogène ; dans ces conditions, il semble contraire aux idées reçues d'attribuer une petite densité à l'émanation de l'actinium. Mais on doit tenir compte des faits ; et il est certain que cette émanation monte, et que son ascension ne peut avoir pour cause la chaleur qui, sans doute, se dégage de la préparation de l'actinium.

Or l'émanation du radiothorium possède cette même propriété. Placées au-dessous d'un écran phosphorescent, des préparations du radiothorium, enveloppées dans du papier, laissent échapper l'émana-

tion du thorium, qui monte dans l'air, et qui produit sur l'écran une lumière assez intense ; examinée à la loupe, cette lumière se résout en scintillations, pareilles à celles du radium. Inutile d'ajouter que ces phénomènes ne doivent pas leur existence à la présence de l'actinium ; ayant l'actinium, l'émanium, et le radiothorium tous trois dans les mains, il était facile de faire la comparaison : rien n'est plus certain que l'absence de l'émanation de l'actinium, ou de l'émanium.

Mesures du pouvoir radioactif du radiothorium. — On a toujours fait les mesures de la radioactivité du radiothorium avec des solutions de ses sels, car avec des préparations solides, la quantité d'émanation était variable, selon les circonstances. On a fait la comparaison avec des échantillons de thorium de sources différentes ; quelques-uns achetés à des fabriques, et quelques uns de provenances minérales différentes nous ont donné la même valeur pour l'émanation ; les mesures n'ont cependant pas été aussi précises que l'on aurait pu le désirer. Il ne s'agissait tout d'abord que de déterminer approximativement la valeur du pouvoir radioactif du radiothorium. M. Hahn a trouvé ainsi que quelques milligrammes de radiothorium en solution donnent une quantité d'émanation, qui ne pourrait être produite que par une quantité de thorium un demi-million de fois plus grande. La comparaison a été faite avec l'électromètre

On a aussi essayé de faire la comparaison entre le pouvoir déchargeant du radiothorium, et celui du radium, avec ce résultat que pour décharger l'électroscope, il faut deux fois plus de radiothorium que bromure de radium. Mais on ne doit pas oublier qu'une telle comparaison ne touche que les rayons β, et que le radiothorium est beaucoup moins riche en rayons β que le radium, les rayons β du radiothorium étant d'autre part, plus pénétrants que ceux de l'actinium. De toutes manières ces chiffres ne sont donc qu'approximatifs, car il est bien difficile de comparer deux quantités aussi différentes que les « pouvoirs émanants » de ces substances ; de plus, comme il était évident qu'on n'avait pas à faire à un échantillon pur de radiothorium, l'incertitude qui subsiste encore n'a qu'une importance secondaire. On peut en tout cas dire que les solutions du radiothorium abandonnent une quantité d'émanation plusieurs cent mille fois plus grande que les solutions du thorium.

Conclusions. — Les sels de thorium du commerce donnent une émanation absolument identique à celle du radiothorium, mais en quantité comparativement minime. Il s'ensuit, donc, qu'il est très probable, que le pouvoir radioactif du thorium doit être attribué à la présence d'une substance spéciale, que nous avons pu séparer dans un état de pureté approximative, et pour laquelle nous proposons le nom de *radiothorium.* Tandis que nos efforts en vue de préparer des échantillons de sels de thorium débarrassés de cette substance ont échoué, nous avons tout de même réussi à relever une partie de la radioactivité du thorium par des moyens que nous comptons décrire dans une prochaine communication. Le nouveau corps se précipite partiellement avec le radium, en ajoutant aux sels de thorium d'abord un sel de baryum, et ensuite de l'acide sulfurique ; et l'on peut effectuer sa séparation du radium par un des procédés dont nous avons donné la description. Le corps nouveau possède les caractères d'une terre rare ; mais il se distingue du thorium en ce qu'il ne donne pas un oxalate soluble dans un excès d'oxalate d'ammonium. Il ne contient aucune trace d'actinium ; il va sans dire qu'on a recherché soigneusement la présence de ce corps intéressant.

Provisoirement, nous présumons que, suivant l'analogie observée entre l'uranium, le radium, et ses produits, la série du thorium peut être représentée par les termes suivants :

1. Thorium inactif.	4. Emanation du thorium.	7. ?
2. Radiothorium.	5. Thorium A.	8. Hélium.
3. Thorium X.	6. Thorium B.	

Nous regardons comme fort probable que l'hélium soit le produit ultime de la désintégration du radiothorium ; la quantité d'hélium qui existe dans la thorianite, minéral qui contient plus de 70 $^0/_0$ d'oxyde de thorium, et une trace minime de radium, permet d'attribuer avec une certitude presque complète la provenance de l'hélium à la décomposition de l'émanation du radiothorium. Jusqu'à maintenant, ce corps n'a pas été obtenu en quantité suffisante pour pouvoir examiner cette question au point de vue expérimental.

Les progrès de la fabrication du sucre de betteraves au cours des dernières années.

Par **M. H. Claassen.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, **1904**, p. 385.)

Le développement de l'industrie du sucre de betteraves est intimement lié aux progrès de la culture des betteraves. Plus le suc est pur et sucré, plus la fabrication est simple et bon marché. Des méthodes de fabrication, inapplicables jadis à cause de la mauvaise qualité moyenne des betteraves, sont actuellement universellement employées et ont remplacé des procédés peu rémunérateurs et compliqués. La tendance au choix des semences de betteraves s'accentue toujours davantage pour améliorer la teneur en sucre et la pureté du suc. Tous les grands cultivateurs possèdent maintenant des laboratoires très bien installés où le choix des betteraves à graines se fait d'après des règles déterminées. Strohm, Stieft et Briem (*Oest. ungar. Zeits. f. Zuckerind. und Land.*, XXXI, 8) ont fait des intéressants essais sur la culture des betteraves ayant déjà porté des graines ; ils sont arrivés à les faire grainer jusqu'à quatre fois. Les semences ainsi obtenues étaient en tous points normales et donnaient des betteraves ayant exactement les mêmes propriétés que la plante-mère. On n'a pas encore établi si ces essais ont une importance pour la culture des betteraves.

D'après Hollrung, le montage en graines, souvent observé au cours de ces dernières années, doit être expliqué par des troubles de croissances causés par une mauvaise nutrition, par une grande sécheresse, par les gelées, etc., la qualité des graines entre aussi en ligne de compte.

Le développement rapide et régulier des graines est une première condition pour le bon développement des betteraves. On recommande donc de plonger les semences dans une solution désinfectante — de l'acide phénique très dilué par exemple — pour en détruire les bactéries, avant de semer. On arrive au même résultat en décortiquant les graines. Néanmoins les avis sont encore partagés sur l'avantage de ces méthodes.

Strohmer (*Oest. ungar Z. f. Zuckerind.*, XXXI, 933) a publié un très intéressant travail dans lequel il cherche à expliquer, par des essais en petits, la respiration de la betterave pendant sa conservation. Comme on le sait, la perte en sucre qui se produit dans ces conditions est un résultat de la respiration du végétal ; une partie du sucre consommé est transformé en acide carbonique et l'autre partie en produits non sucrés qui détériorent le sucre. L'intensité de la respiration augmente avec la température et est très variable d'un individu à l'autre. En l'absence partielle ou totale d'air, la vie et la respiration de la betterave ne sont pas suspendues ; il se produit une respiration intramoléculaire dans laquelle se forme beaucoup d'acide carbonique et de l'alcool. Stoklasa (*Böhm. Zeit. fur Zuckerind.*, XXVII, 633) a étudié ce mode respiratoire à l'abri de l'air, il a montré qu'il est identique à la fermentation alcoolique et qu'il produit l'alcool et l'acide carbonique dans les proportions connues.

Comme on le sait, c'est par le procédé de diffusion qu'on prépare le suc dans toutes les sucreries. On a encore amélioré la condition préliminaire la plus importante, la préparation de tranches minces et régulières, en apportant de nouveaux perfectionnements aux coupe-racines. La diffusion elle-même est pratiquée suivant la méthode, connu depuis des années, mais on emploie le plus souvent des récipients de très grande capacité (50-100 hectolitres) et l'on opère à température aussi élevée que possible. Pour obtenir rapidement cette dernière condition, Naudet, en France, et Mélichar, en Autriche, font circuler le suc entre le diffuseur et un réchauffeur jusqu'à ce qu'on obtienne la température voulue pour tout le contenu de l'appareil. L'avantage de ce mode de faire réside en ce qu'on obtient ainsi des sucs plus purs et plus concentrés et qu'on épargne de la vapeur. On ne chauffe, en effet, que le premier diffuseur et encore avec des chaleurs perdues. Ce procédé ne s'est pas encore introduit en Allemagne.

La tendance à effectuer la diffusion d'une façon continue dans un ou plusieurs récipients a donné naissance, ces derniers temps, à nombre de constructions nouvelles qui n'existent, pour la plupart, que sur le papier. Hyros et Rack ont inventé une presse à diffusion continue et ont construit un petit appareil d'essai ; d'après Andrlik, les résultats sont satisfaisants, bien que la marche ne soit pas encore très régulière.

D'après son inventeur, le procédé du sauçage du suc de Streffen, est appelé à se substituer complètement au procédé par diffusion, C'est uu procédé par pression qui consiste à comprimer légèrement les cossettes chauffées, de façon à obtenir un suc très pur et 25 à 30 $^0/_0$ de résidus encore sucrés qui constituent un excellent aliment pour les bestiaux. Ce procédé est employé, concurremment avec la diffusion, dans quatre fabriques allemandes environ : on traite les cossettes par 4 ou 5 fois leur poids de suc à 90°-100°, de façon à les porter elles à 80°-85°. On sépare ensuite le suc qui est envoyé partie à la concentration, partie au réchauffage pour une nouvelle opération et l'on comprime les cossettes dans une presse ordinaire. Les résidus sont desséchés. On obtient ainsi dans le suc les 3/4 du sucre de la betterave, tandis qu'un quart reste dans les tourteaux. C'est de la valeur de ceux-ci que dépend beaucoup le bénéfice du procédé. Steffen lui attribue encore d'autres avantages : on doit obtenir ainsi plus de sucre que n'en décèlent, dans les betteraves, les méthodes d'analyse usuelles. Mais Herzfeld, von Lippmann, Claassen et d'autres, ont combattu vivement cette prétention ainsi que l'explication fantaisiste qu'en donnait l'auteur. Claassen déduit de calculs très étudiés que si l'on achète les betteraves au prix réel correspondant à leur teneur, le procédé ne permet pas d'utiliser les racines mieux que les méthodes actuelles.

La raison principale que donne Steffen pour l'excellence de son procédé, c'est que dans la diffusion de grandes quantités de sucre sont perdues par fermentation. Schöne, Abraham et Dewald sont aussi de cet avis. Par contre, Pellet et Claassen prétendent que, dans la diffusion normale, les ferments contenus dans les betteraves et leur suc sont si rapidement tués par l'élévation de température qu'ils ne peuvent pas transformer des quantités sensibles de sucre. En fait, on n'a pas observé de pertes pratiques sensibles au cours de la diffusion. Raschkowitsch déduit la même opinion de ses expériences.

La moitié des sucreries allemandes emploient la chaux sèche, l'autre moitié du lait de chaux, pour la défécation des jus ; les autres pays emploient de préférence le lait de chaux. On a abaissé jusqu'à 1 1/4 — 1 1/2 $^0/_0$ du poids des betteraves la quantité de chaux quand on traite des racines de très bonne qualité. Aulard dit avoir obtenu de très bons résultats par la défécation à froid, en faisant agir longtemps le lait de chaux sur les jus.

La carbonatation des jus s'effectue en deux ou trois opérations. On s'en tient généralement maintenant à la double carbonatation, de nombreux essais pratiques ayant montré qu'une troisième opération est absolument superflue pour la purification. Les carbonatations, surtout la seconde, sont effectuées dans beaucoup de fabriques d'une façon continue. On le fait le plus souvent en faisant écouler continuellement le jus dans le bac à carbonater et en y introduisant en même temps la quantité voulue d'acide carbonique. Les installations plus compliquées de Naudet, de Mathis et de Limprich, qui doivent être partiellement automatiques ont trouvé peu de preneurs.

Il n'a pas manqué non plus, au cours de ces dernières années, de proposition de produits qui doivent remplacer partiellement ou totalement la chaux pour la purification du suc. Friedrich veut précipiter les albuminoïdes et les matières organiques par une addition à 0,002 — 0,004 $^0/_0$ de formaldéhyde et obtenir ainsi d'excellents résultats, Dans le même but, Lehmkuhl emploie du sulfate d'alumine, Berke-

feld, de l'acide sulfureux et Dupont de l'aluminate de baryte. Wohl et Kollrepp préconisent un électrodialyseur où l'anode est en charbon et la cathode en fer.

Les acides qui s'accumulent à l'anode doivent se combiner à du saccharate de plomb maintenu en suspension dans le jus.

Lavollay et Bourguin emploient un procédé mangano-électrique. Harms prépare des silicates granulés pour éliminer les alcalis des jus bruts ou purifiés et Rümpler a donné une explication scientifique de cette action. Il est très peu probable que ce procédé donne de meilleurs résultats que les trois cents autres dont Lippmann a dressé la liste.

Pour la filtration des jus purifiés et des sirops on se sert de filtres à sable perfectionnés donnant une grande surface pour un petit volume. On estime surtout les constructions de Abraham, Daneck et Reinecke.

Dans les fabriques récentes on emploie fréquemment des chaudières à sextuple effet en combinant deux des bouilleurs de l'appareil ordinaire à quadruple effet à deux bouilleurs préalables. D'après Claassen, l'emploi d'évaporateurs à jets de vapeur déjà préconisé par Körting, doit permettre de réaliser encore une économie. Dans ces appareils, les vapeurs formées dans l'évaporation du jus sont réchauffées par un jet de vapeur à haute tension. Witkowicz et Neumann substituent aux tubes chauffeurs horizontaux des tubes chauffeurs obliques qui sont plus en contact avec la masse du jus.

Greiner (*Centralbl. f. Zuckerind.*, XI, 366) a proposé le dispositif ingénieux suivant. Les chaudières d'évaporation sont constituées par des sortes de coffres renfermant des tubes à vapeur verticaux, ces coffres sont simplement juxtaposés les uns à la suite des autres et l'on peut en employer un plus ou moins grand nombre, suivant les besoins, sans faire de modifications coûteuses.

Willaime (*Bull. ass. ch. fr.*, XX, 1163) a étudié mathématiquement les surfaces de chauffe nécessaire pour les diverses chaudières d'un groupe évaporateur. Ces surfaces doivent aller toujours en croissant. Mais Claassen a montré que les bases de ce calcul sont inexactes ; l'auteur a admis que le coefficient de transport de chaleur était le même pour toutes les chaudières, alors qu'il prend des valeurs très variables. Des essais très complets (*Zeits. Ver. d. Ing.*, XLIV, 418), effectués en grand et en petit, ont montré que ce coefficient dépend d'un grand nombre de facteurs. Si l'on tient compte de leur influence, on voit qu'il faut que la surface de chauffe aille en décroissant dans la série des chaudières ou, tout au plus, reste constante.

D'après Vrancken (*Bull. ass. Belg.*, XXXI, 462), les pertes de chaleur dues au trajet de la vapeur de la chaudière à l'appareil évaporatoire ne sont causées que par le refroidissement externe et le travail fourni par la vapeur. Contrairement aux vues admises jusqu'ici, la détente de la vapeur n'aurait pas d'influence.

On recommande beaucoup, pour la cuisson des jus, les appareils de Witkowicz et de Neumann ; Greiner estime pourtant qu'ils sont peu convenables le mouvement des masses sirupeuses dans les tubes inclinés étant difficile. Beaucoup de fabriques emploient maintenant la méthode de Bocks pour la cuite des sirops.

Zahn et Deutsch ont breveté l'emploi de la vapeur, plus ou moins fortement surchauffée, pour l'obtention du sucre cristallisé ou granulé ; ils prétendent élever ainsi notablement le rendement.

Le traitement des bas produits, qui durait jadis jusqu'au début de la campagne suivante, se raccourcit et se simplifie toujours plus. La cuite en grains a beaucoup contribué à ce résultat ; elle permet de traiter complètement en 4 à 6 jours et, après une cuite relativement courte, les sirops avec une cristallisation en mouvement subséquente, de façon à séparer la mélasse d'un sucre granulé. Il existe pour ce faire un grand nombre de procédés et d'appareils qui remplissent plus ou moins bien le but pour lequel ils ont été construits ; tels sont les procédés de Sachs, Freitag-Lenze, Claassen, Gräntzdörffer, Mathis, et les appareils de Grosse, Fölsche, Neumann-Schröder, Karlik-Caprikowski, Ragot etc. Les fabriques qui ont conservé les anciens cristallisoirs accélèrent la séparation du sucre par une agitation intermittente au moyen d'agitateurs, de pompes ou d'insufflations d'air.

Le coefficient de sursaturation, introduit par Claassen, est d'une grande importance pour la cristallisation du sucre après la cuite et pour le raffinage. Le but de la fabrication du sucre brut est la production de grandes quantités de sucre cristallisable en cristaux réguliers. Ce but ne peut être atteint que si les cristaux, pendant leur croissance, sont entourés d'un sirop ayant une sursaturation déterminée et qui varie suivant la température et la pureté de la solution. C'est ce que Claassen appelle le coefficient de sursaturation. Il est défini par l'excès en grammes de sucre par litre contenu dans le sirop sursaturé par rapport au sirop saturé.

Les expériences de Herzfeld, Schuckow, Schnell et Claassen ont montré que le coefficient de sursaturation est d'autant plus élevé que le sirop est plus impur.

D'après beaucoup d'auteurs, le traitement des sirops finaux est beaucoup amélioré par la filtration des jus avant la cuite. On recommande aussi un traitement à la chaux suivi d'un traitement à l'acide sulfureux. D'après Andrlick, la filtration est sans aucune influence et d'après Schnell les traitements à la chaux et à l'acide sulfureux n'en ont pas non plus.

Claassen (*Zeit. Ver. d. Rubenzucker Ind.*, LII, 104 et LIII, 333) a effectué des essais sur l'influence de la chaleur sur les sirops. Il trouve, en premier lieu, que les évaporations et les cuites répétées rendent toujours plus difficiles à obtenir les hautes concentrations. En outre, la cuite en grains suivie d'une cristallisation en mouvement dans des conditions normales ne décompose qu'une quantité très faible de sucre, moindre encore que dans la cristallisation en bacs. Dans des conditions anormales, lors de la fermentation mousseuse en particulier, il se produit une forte décomposition due à l'inversion dans les sirops devenus acides. Andrlick confirme, une fois de plus, que ce phénomène n'est pas une fermentation réelle, il est dû à la décomposition avec dégagement d'acide carbonique des matières organiques non sucrées ; on observe parfois la production d'oxyde d'azote à côté de l'acide carbonique.

On n'effectue que rarement dans les sucreries le traitement pour sucre des mélasses. Les procédés

suivant lesquels on précipite le sucre par la baryte, l'hydrosulfite de baryte ou l'oxyde de plomb n'ont pas eu de succès. On recommande plutôt de nouveau le procédé de séparation, de Steffen, par cristallisation. Kuthe et d'autres y ont cependant peu de confiance et nient qu'on puisse faire mieux qu'avec les anciens procédés, ils ne croient pas, en principe, que l'on puisse obtenir des sirops plus purs à partir de la mélasse.

On emploie de très grandes quantités de mélasse pour la nourriture des bestiaux. C'est une nourriture excellente et de bas prix qui tire ses qualités de sa teneur en sucre et de la saveur qu'elle donne, pour les animaux à d'autres aliments plus insipides. On l'emploie telle quelle diluée pour arroser le fourrage ou mélangée à d'autres substances en tourteaux secs qu'on mélange à de la paille hachée, ou d'autres fourrages.

Quant à l'alimentation directe par le sucre, tentée souvent lors des bas cours, surtout pour les porcs, elle a dû être complètement abandonnée comme non rentable.

On a obtenu de bons résultats dans la mise en valeur des déchets de l'industrie du sucre de betteraves. La dessiccation des résidus de la diffusion s'introduit toujours plus et elle est facilitée par les perfectionnements apportés aux presses à cossettes. D'après Herzfeld (*Zeit. Ver. d. Rubenzucker Ind.*, LII, 701) la façon d'opérer la diffusion a une grande influence sur le pressage des cossettes épuisées. Les cossettes qui se pressent le mieux sont celles qui n'ont pas été trop chauffées pendant la diffusion, mais qu'on introduit sous la presse quand elles sont encore à 50°-60°. Les pertes en substances alimentaires sont alors plus élevées que lorsqu'on presse à froid ; elles s'accroissent notablement quand les cossettes n'ont pas été suffisamment épuisées pendant la diffusion.

Dans quelques fabriques on emploie le procédé de dessiccation à la vapeur de Sperber. Les cossettes ainsi desséchées sont d'excellente qualité, elles se délitent dans l'eau plus facilement que celles séchées à feu nu, elles se mélangent aussi très bien à la mélasse. Mais les frais d'installation sont notablement plus élevés que pour la dessiccation à feu nu.

Dans les pays où l'on préfère les résidus acides aux résidus secs, il faut traiter les cossettes épuisées de telle sorte qu'une fois mises en silos elles supportent une bonne et lente fermentation. Dans ce cas il ne faut pas les presser à chaud. Epstein (*Zeit. Bakt. u. Paras*, VIII, 796) a étudié d'une façon approfondie la fermentation acide des cossettes. Il a trouvé qu'elle est due à deux sortes de bacilles parmi lesquels les bacteries du lait aigre. Ces derniers produisent une fermentation qui donne un bon fourrage, les autres donnent lieu à un produit qui renferme trop d'acides valérianiques et butyrique. Or, les bacilles du lait aigre sont détruits dès que la température, pendant la diffusion, dépasse 70°, alors que les spores des autres bacilles ne le sont pas. Epstein recommande donc de mélanger aux cossettes du lait aigre pour leur restituer les bacilles détruits.

On tend actuellement à dessécher aussi les feuilles de betteraves qu'on enfouissait jadis dans le sol, ou qu'on mélangeait aux résidus. Mais il faut pour cela disposer différemment les séchoirs à cossettes. D'après Buhre, la vente des betteraves sèches est si rémunératrice que quand le sucre est bas on peut envisager la dessiccation même des betteraves normales.

On recueille actuellement dans des appareils spéciaux les radicelles, jadis produit de rebut très gênant pour la plupart des fabriques et qui causait des ennuis pour la purification des eaux résiduaires. On emploie ce produit comme fourrage ou on le hache dans des machines spéciales, et on le soumet à la diffusion en même temps que les cossettes. Ce dernier emploi est surtout avantageux.

La question des eaux résiduaires des sucreries est encore ouverte. Il existe, à vrai dire, beaucoup de procédés plus ou moins efficaces, mais aucun ne s'est encore universellement imposé. L'association de l'industrie allemande du sucre et les autorités en poursuivent l'étude. Le résultat pratique de cette étude est, jusqu'ici, que la purification complète n'est pas possible et qu'il faut se contenter de supprimer les plus gros inconvénients.

On publie peu de chose sur le raffinage du sucre brut ; la plupart des raffineries tiennent plus ou moins secrets leurs procédés et leurs méthodes de travail. Bien que quelques raffineries travaillent sans charbon animal, par simple filtration mécanique et obtiennent ainsi de bons résultats, la plupart des usines ont conservé leurs installations et les ont même agrandies.

Un travail très complet de Wasilieff (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LII, 864) sur les pertes en sucre pendant le raffinage a rappelé l'attention sur cette question. Partant de l'idée que ce n'est pas seulement la température, mais aussi la durée de son action qui a de l'influence, l'auteur estime qu'il se produit plus de pertes pendant la dissolution que pendant la cuite. On n'est pas en droit de généraliser trop ces conclusions car Wasilieff n'a envisagé que les conditions des usines russes. Celles-ci traitent uniquement du sucre en poudre qui, en magasin, s'enrichit plus ou moins en sucre interverti. Von Lippmann (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LIII, 1131) estime, au contraire, que, dans les raffineries allemandes où l'on traite presque sans exception du sucre brut alcalin exempt de sucre interverti, c'est pendant la cuite que se produisent les pertes. Elles sont, du reste, aussi élevées que dans l'autre cas.

Aulard, dans de nombreux articles et conférences, a développé des vues très personnelles sur le raffinage, son rendement et les pertes qui s'y produisent. Mais ses idées sont en contradiction avec les théories généralement admises et paraissent, les unes inadmissibles, les autres excessives.

Pour augmenter la consommation du sucre et introduire le sucre brut là où l'on employait le sirop de glucose, quelques raffineries préparent sous le nom de « raffinés liquides » des sirops de sucre interverti. On considère cette fabrication comme un secret. Mais elle est connue grâce aux publications de Herzfeld : les sirops de sucre non cristallisables sont préparés en chauffant, avec un peu d'acide, une solution concentrée de sucre jusqu'à ce que la moitié du saccharose soit interverti.

Une raffinerie allemande se propose d'élever au point de l'industrie anglaise la fabrication des confitures et marmelades et de n'employer pour cela que le « raffiné liquide » au lieu de sirop de glucose. D'après les études de Herzfeld et de Windisch (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LIII, 363 et 405) les confitures et marmelades anglaises ne renferment ni sucre d'amidon, ni produits antiseptiques, ni gélatine.

Pellet, qui a introduit la méthode d'analyse des betteraves par digestion aqueuse et qui lutte pour introduire partout cette méthode simple, Pellet a publié un nouveau travail où il expose en détail son procédé et répond à toutes les objections qu'on lui a faites. Il voit dans un hachoir qu'il nomme « presse sans pareille » un appareil destiné à compléter sa méthode.

La détermination de la pureté du suc de betteraves a été l'objet de nombreux travaux. Krause a remplacé depuis plusieurs années par une méthode de digestion la détermination reconnue partout impossible de la pureté du suc obtenu par pression. Schauder, Hermann et Ehrlich ont contrôlé cette méthode et l'ont trouvée applicable sous certaines réserves. Stiepel poursuit un but analogue avec son appareil analytique de diffusion dans lequel les betteraves hachées sont systématiquement extraites à l'eau chaude. Par contre Kümpler estime que toutes ces déterminations de pureté sont sans valeur. D'après lui il faut déduire le marc de la substance sèche totale et diviser la valeur trouvée par la teneur en sucre. Pour déterminer le marc, il propose de laver dans un creuset de Gooch la bouillie de betteraves.

La question de la détermination de la teneur en alcali du sucre brut, occupe une très grande place dans la littérature récente ; elle a fait l'objet de nombreux vœux émis par les diverses associations de sucriers ; et cela moins à cause de son importance analytique qu'à cause de son importance pratique. D'après une décision de l'association de l'industrie ouvrière allemande, le sucre indigène doit donner une réaction alcaline avec la phénolphtaléine ; si la réaction est acide il doit être déprécié. Or, beaucoup de sucres bruts, qui, au début colorent la phénolphtaléine, se modifient en magasin de telle sorte qu'ils bleuissent encore le tournesol, mais ne réagissent plus avec la phénolphtaléine. Beaucoup de sucreries ont donc protesté contre l'emploi de la phénolphtaléine et veulent que l'on considère le sucre comme alcalin dès qu'il bleuit le tournesol. Au début la phénolphtaléine a aussi occasionné beaucoup de contestations, tel chimiste trouvant acide un sucre que tel autre déclarait alcalin. Ces divergences ont été, pour la plus grande partie, supprimée grâce à la méthode de dosage des alcalis proposée par Herzfeld (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LII, 120) et adoptée par les chimistes commerciaux.

Wiechmann a attiré l'attention sur le fait déjà signalé de l'influence sur le pouvoir rotatoire du précipité produit par l'acétate de plomb, surtout quand on étudie des produits impurs. D'autres auteurs nient cette influence.

La nature des composants non sucrés de la mélasse a fait l'objet de travaux très étendus. Pour ses recherches, Herzfeld (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LI, 720) a utilisé des mélasses provenant de sucreries travaillant à la strontiane et qui obtiennent les composants non sucrés sous forme concentrée et presque exempts de sucre. Dans la substance séchée il trouva, après acidification, 20,6 $^0/_0$ de produits solubles dans l'éther. Il indique, en outre, 4,92 $^0/_0$ d'acide formique, 20.88 $^0/_0$ d'acide acétique, 20,9 $^0/_0$ d'acide lactique, des acides propionique, valérique, butyrique et tartrique. Andrlick a retiré des mélasses (*Bohm. Zeit. Zuckerind*, XXVII, 665) de grandes quantités (7 $^0/_0$ et plus) d'acide glutaminique. Ehrlich (*Zeit. Ver d. Rübenzucker, Ind.*, LIII, 809) indique la présence, à côté de la leucine, d'un nouveau produit de décomposition de l'albumine, l'isoleucine. Ce produit, intéressant par lui-même, présente la propriété remarquable de polariser la lumière à gauche en solution acétique, à droite en solution chlorhydrique. Ceci explique pourquoi presque toutes les mélasses examinées par la méthode de Clerget donnent une teneur en sucre inférieure à celle qu'on déduit de la polarisation directe.

Andrlick a fait beaucoup de recherches sur la fabrication pratique en opérant en partie sur des sucs et des produits industriels. Il a cherché en particulier les causes de la rétrogradation de l'alcalinité pendant l'évaporation et étudié la façon dont se comportent les composants de la betterave — en particulier les sels et les matières azotées — pendant la diffusion, la défécation et la carbonatation. En ce qui concerne ses résultats nous renvoyons le lecteur à ses travaux originaux (*Böhm. zeit. Zuckerind Ind.*, XXVII, 437 et 668 ; *Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LIII, 906 et 928) Sellier a aussi étudié l'action de la chaux sur les matières azotées des sucs ; il arrive au même résultat que Andrlick, les amides seules se dédoublent avec formation d'ammoniaque et d'un acide amidé.

Stolle a étudié (*Zeit. Ver. d. Rübenzucker, Ind.*, LIII, 1138) les produits de la surchauffe du sucre pendant la cuite. Il ne se forme pas de sucre interverti, mais des composés analogues à la dextrine. Le caramel ne se forme qu'à des températures plus élevées.

Action des sulfites sur le bois et sur les matières tannantes.

Par **M. E. Bucherer.**

(*Zsitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 1041.)

Malgré la simplicité du procédé chimique qui sert de base à la fabrication de la cellulose à l'aide du sulfite, cette fabrication a eu à lutter pendant longtemps contre des difficultés considérables dues à la nature même de l'acide sulfureux mis en œuvre. Les principales difficultés que l'on a eues à vaincre sont les suivantes : Il a d'abord fallu trouver les modes de construction les plus avantageux pour les récipients dans lesquels s'effectue la réaction tout en se mettant à l'abri de l'action nuisible du gaz sulfureux répandu dans l'atmosphère environnante. De plus, la fabrication fournit un volume considérable d'eau chargée de suffite et de matières organiques qu'il faut épurer avant de la faire écouler dans un cours d'eau. En effet, ces matières risqueraient de la souiller et d'entraîner la destruction du poisson. Toutes ces difficultés peuvent être considérées actuellement comme résolues. La question de l'épuration des eaux résiduelles a été résolue par Frank, à l'aide du procédé suivant. Les eaux renfermant de

l'acide sulfureux libre et du bisulfite de calcium sont additionnées d'une quantité suffisante de lait de chaux pour former du monosulfite de calcium à peu près insoluble. Ce sel est séparé par filtration, puis transformé en bisulfite, en le soumettant à l'action du gaz sulfureux dégagé, pendant l'ébullition de la cellulose avec le bisulfite. On le transforme ainsi en bisulfite de calcium qui est employé pour une opération ultérieure concurremment avec du bisulfite neuf. Etant donnée cette solution, l'étude des eaux résiduelles au point de vue de leur teneur en acide sulfureux ne semble plus présenter aucun intérêt technique. Cependant, depuis que nous sommes parvenus à établir la nature de la réaction s'effectuant entre les sels de l'acide sulfureux et les dérivés aromatiques renfermant des groupes amide ou hydroxyle, nous n'avons cessé d'en poursuivre l'étude. Ces réactions s'expliquent d'une façon très satisfaisante, si l'on admet la formation intermédiaire d'*esters* de l'acide sulfureux, lesquels sont susceptibles de se décomposer de plusieurs façons différentes. Dans certains cas, les réactions de ce genre s'effectuent quantitativement et avec une extrême facilité, ce qui a conduit à leur trouver plusieurs applications industrielles; leur étude détaillée a été faite antérieurement (1) et nous n'y reviendrons pas ici.

La substance peu connue qui nous incita vivement à poursuivre l'étude des lessives résiduelles de la fabrication de la cellulose par le procédé Mitscherlich est la sulfolignine. On sait malheureusement très peu de choses sur ce corps, et il n'est pas possible de savoir s'il constitue un ester de l'acide sulfureux ni quels sont ces rapports avec cet acide. On sait que les esters sulfureux des alcools de la série grasse (alcools méthylique et éthylique par exemple) sont très peu stables et qu'au contact de l'eau ils se décomposent aussitôt en leurs constituants. Inversement, ces mêmes esters ne peuvent être obtenus en faisant réagir l'alcool et l'acide sulfureux en solution aqueuse. Nos recherches sur les esters sulfureux des alcools aromatiques, c'est-à-dire sur les esters phénolsulfureux montrent que la stabilité de ces corps et leur facilité de préparation sont complètement différentes. Tandis que le phénol lui-même ne fournit que des traces d'ester sulfureux ; la résorcine chauffée au bain-marie avec une solution de bisulfite se transforme presque complètement en un produit de condensation dont nous reparlerons par la suite. On est donc en droit d'admettre que les dérivés polyhydroxylés de la série grasse sont susceptibles de réagir avec l'acide sulfureux, avec beaucoup plus de facilité que les alcools simples.

D'autre part, les esters de l'acide sulfureux possèdent la propriété remarquable d'être relativement stables en présence des acides étendus, tandis que les alcalis dilués les scindent facilement en leurs composants, même à la température ordinaire. Si l'on admet que les lessives de sulfite résiduelles renferment des combinaisons analogues aux esters de l'acide sulfureux, elles doivent, après avoir été débarrassées de leur excès d'acide sulfureux libre, fournir une nouvelle quantité de ce gaz lorsqu'on les traite par un alcali. Le gaz sulfureux, ainsi formé, proviendrait alors de la décomposition des esters sulfureux. On verra, par les chiffres relatés plus loin, que les faits semblent confirmer l'exactitude de cette hypothèse. Cependant, nous estimons qu'il serait encore prématuré de conclure de là que la sulfolignine est un ester, ou même que la sulfolignine est la source de la production d'acide sulfureux constatée après l'action d'un alcali. Pour expliquer ce fait qui, à notre connaissance, n'avait pas été observé jusqu'ici, il faut prendre en considération un certain nombre d'autres processus possibles si l'on tient compte de la facilité avec laquelle les sulfites entrent en réaction. En effet, il peut y avoir formation d'ester



ou condensation du bisulfite avec le radical cétone ou aldéhyde



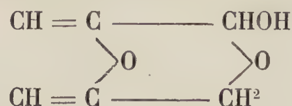
L'addition peut encore s'effectuer à une double liaison



Enfin, il peut y avoir substitution d'un groupe SO^3H à un atome d'hydrogène et par suite sulfonation :

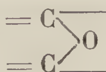


On sait peu de chose sur la constitution de la lignine. D'après un récent travail de Green (*Z. Farb. u. Textilchem.*, III, 97 [1903]), la formule de constitution de ce corps serait la suivante

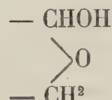


(1) *Journ. prakt. Chemie*, nouvelle série, LXIX, p. 49 à 91.

Un corps possédant cette constitution renferme simultanément un groupe éther oxyde



et un groupement glucoside.



Ce dernier peut aussi bien fournir par sa mise en liberté un groupe aldéhyde qu'un groupe hydroxyle



Il existe deux doubles liaisons et la même formule de constitution renferme en outre des atomes d'hydrogène directement fixés au carbone qui permettent de prévoir théoriquement la formation de dérivés sulfonés.

Le nombre des explications acceptables que l'on peut faire pour démontrer la possibilité de mise en liberté du soufre, organiquement combiné sous forme d'anhydride sulfureux SO^2, est très grand. Il est même tel qu'il est impossible de décider quelle est l'explication la plus plausible, sans avoir fait une étude complète de la lignine et de ses réactions. Nous nous bornerons ici à nous réserver cette étude ultérieure et à montrer, par un exemple, l'intérêt pratique que présentent ces recherches en tirant les conclusions des essais préliminaires que nous avons déjà effectués.

Nous avons déjà indiqué que le procédé Frank, pour l'épuration des eaux résiduelles, consiste à leur ajouter un lait de chaux destiné à fixer l'acide sulfureux libre et à transformer le bisulfite de calcium en monosulfite. Pour éviter que les liqueurs, dont on a séparé le monosulfite par filtration, ne possèdent une réaction alcaline, on a proposé d'ajouter d'abord une quantité insuffisante de chaux vive, puis de terminer l'opération par une addition de calcaire $CaCO^3$. On évite ainsi sûrement l'obtention d'une liqueur finale renfermant un excès de chaux et qui, par suite, serait encore nuisible.

En outre, la quantité d'acide sulfureux que l'on peut récupérer sous forme de bisulfite de calcium dépend essentiellement du soin avec lequel on a évité que la réaction de la lessive ne devienne alcaline pendant l'opération et de la température à laquelle a été faite l'addition de chaux. Le résultat final est encore très différent, suivant que l'on a fait couler le lait de chaux dans les lessives résiduelles, ou inversement les lessives dans le lait de chaux. Dans le premier cas, la réaction reste acide jusqu'au moment de la neutralisation finale par le calcaire ; c'est ce cas qui se présente le plus souvent en pratique. Dans le deuxième cas, le liquide reste alcalin pendant la majeure partie de l'opération, et ce n'est que vers la fin qu'il devient neutre ou présente une acidité due à la présence d'acide sulfureux. En opérant suivant le premier cas (addition du lait de chaux à la lessive de bisulfite) on ne récupère qu'une faible partie de l'acide sulfureux susceptible d'être régénéré. La majeure partie de cet acide reste combinée organiquement et elle est écoulée dans les cours d'eau avec les eaux résiduelles.

Les effets néfastes de ces eaux résiduelles sont souvent attribués à leur teneur en résines qui obstrueraient les branchies des poissons, entraînant ainsi leur mort rapide. A notre avis, cette explication est complètement erronée ; les résines contenues dans les lessives résiduelles sont beaucoup trop facilement solubles pour produire de tels effets. Nous pensons que l'effet nuisible en question est dû à la quantité d'acide sulfureux que contiennent ces lessives lorsqu'elles n'ont pas été traitées en présence d'un excès de chaux. Cet acide peut agir sur les poissons, soit directement, soit après avoir été ultérieurement transformés par l'action de microorganismes.

Les méthodes employées pour titrer l'acide sulfureux libre ou combiné contenu dans les lessives de bisulfite épuisées me paraissent également dignes d'intérêt. On sait que le résultat de ce dosage sert à calculer la quantité de chaux que l'on doit leur ajouter pour les épurer.

Le titrage peut s'effectuer directement par l'iode, mais, suivant certains auteurs, cette façon de faire n'est pas sans présenter des inconvénients ; les lessives épuisées contenant des corps et entre autres des aldéhydes pouvant réagir directement avec l'iode. Notre opinion personnelle est que l'acide sulfureux organiquement combiné est lui-même susceptible de réagir avec l'iode, cette cause d'erreur est, d'après nous, plus importante que celle qui provient des aldéhydes et des résines.

Une autre méthode, à première vue plus exacte, consiste à distiller les lessives de sulfite avec de l'acide chlorhydrique, de façon à mettre l'anhydride SO^2 en liberté et à recueillir cet acide dans un alcali, puis à le titrer par l'iode. On peut craindre que d'autres produits volatils, susceptibles d'influencer le titrage, ne distillent. En effectuant plusieurs déterminations à l'aide d'une seule et même lessive, on remarque que les résultats obtenus sont variables, suivant que la distillation a été plus ou moins prolongée ; ces variations sont beaucoup plus considérables qu'on ne pourrait le supposer, étant donnée la volatilité de l'acide sulfureux. Les résultats expérimentaux, rapportés plus bas, montrent que ces variations proviennent de ce que les dérivés organiques de l'acide sulfureux sont décomposés peu à peu par les acides minéraux, avec mise en liberté d'anhydride SO^2. Cette décomposition commence déjà à froid, mais elle est beaucoup plus rapide à chaud. Si l'on distille simultanément une solution de sulfite et une lessive épuisée, additionnées toutes deux d'acide chlorhydrique, on constate que la deuxième

fournit encore des quantités notables d'acide sulfureux, alors que la première a cessé d'en fournir depuis longtemps. Il est aussi à remarquer (voir I *b* et II) qu'une solution, chauffée longuement avec un acide, renferme encore une certaine quantité résiduelle d'acide sulfureux, que l'on peut déceler en la faisant bouillir avec un excès d'alcali.

Les expériences que j'ai effectuées jusqu'ici se bornent à l'étude de l'action des acides normaux, de la soude normale, de la chaux et du carbonate de calcium sur les lessives de bisulfite épuisées. L'action de ces réactifs fut étudiée à la température ordinaire et à l'ébullition. La lessive employée renfermait 0,0192 gr. d'acide sulfureux SO^2 libre ou combiné à la chaux dans 10 centimètres cubes, ce qui correspond à 6 centimètres cubes d'iode décinormale. Les chiffres suivants indiquent le nombre de centimètres cubes d'iode 1/10 N employés dans les différentes expériences pour 10 centimètres cubes de cette lessive.

Action de divers réactifs sur les lessives de sulfite épuisées.

I. Acide sulfurique étendu

a) *A la température ordinaire.*

1° 0,55 c. c. (dosage direct après exposition à l'air de 24 heures dans un récipient ouvert) + 13,65 c. c. après traitement par la soude caustique.

2° 0,3 c. c. (titrage direct) + 14,65 (après traitement par la soude).

b) A la température d'ébullition prolongée pendant longtemps.

1° 0,6 c. c. + 5,9 c. c. 2° 0,44 c. c. + 5,8 c. c. 3° 5,75 c. c.

Le traitement par la soude a été fait immédiatement après l'ébullition et suivi aussitôt du titrage.

II. Action de l'acide chlorhydrique normal

A la température d'ébullition.

2,6 c. c. (Dosage comme dans l'essai I *b* 3).

III. Action du carbonate de calcium finement pulvérisé

a) *A la température ordinaire.*

1° 12 centimètres cubes. 2° 12,8 c. c.

b) *A l'ébullition.*

1° 14 centimètres cubes. 2° 17,4 c. c. 3° 17,8 c. c.

IV. Action de la chaux hydratée (lait de chaux)

a) *A la température ordinaire.*

1° 18,7 c. c. 2° 20,9 c. c. 3° 21 centimètres cubes. 4° 22,3 c. c.

V. Action de la soude caustique normale

a) *A la température ordinaire.*

1° 6 centimètres cubes dosage direct (voir plus haut) + 13,7 c. c. 2° 15,7 c. c. 3° 17,2 c. c. 4° 18 centimètres cubes.

b) *A l'ébullition.*

1° 19,6 c. c. 2° 22,85 c. c. 3° 24,1 c. c.

Dans les expériences III, IV et V *b*, l'acide sulfureux combiné aux matières organiques a été dosé en même temps que l'acide sulfureux libre et combiné à la chaux. Les chiffres ci-dessus montrent les différences notables observées, suivant les conditions dans lesquelles s'effectue la mise en liberté de l'acide sulfureux organiquement fixé (liqueur acide, neutre ou alcaline). Même dans les cas où les conditions de mise en liberté du soufre organique ont été maintenues aussi identiques que possible, on observe des différences notables dues à l'influence de la température, du temps et de la concentration. Il est très nécessaire de soumettre la question à une étude approfondie, car il est fort possible que le soufre, non susceptible de réagir directement avec l'iode, ne soit mis en liberté, une fois sous forme d'acide sulfurique, une autre fois sous forme d'acide sulfureux. Le dérivé organique du soufre peut, en effet, se scinder suivant les deux schémas suivants :



$$R.\ SO^3Na + NaOH \longrightarrow R.\ H + Na^2SO^4$$

ou encore



$$R.\ SO^3Na + NaOH \longrightarrow R.\ OH + Na^2SO^3.$$

Malgré cette incertitude, nous pensons que nos expériences sont assez précises pour permettre de recommander le procédé suivant, destiné à dépouiller les lessives bisulfitiques de leur nocivité.

1° *Détermination de la quantité de chaux nécessaire.* — On commence par reconnaître que l'action des lessives est épuisée en titrant directement par l'iode l'acide sulfureux (libre ou combiné à la chaux).

On procède ensuite à une détermination approximative de la quantité de chaux nécessaire ; pour cela, on prélève 250 centimètres cubes ou 100 centimètres cubes de lessive épuisée, et on leur ajoute, à l'ébullition, un lait de chaux de richesse connue. Cette addition est prolongée jusqu'à ce que le liquide reste alcalin au papier à la phénolphtaléine pendant un quart d'heure au moins, temps pendant lequel le liquide est maintenu à l'ébullition. Le résultat ainsi obtenu sert à calculer la quantité totale de chaux $Ca(OH)^2$ à ajouter à la lessive épuisée.

On peut encore opérer comme il suit : on emploie dès le début un excès de chaux que l'on titre après ébullition jusqu'à ce que le papier à la phénolphtaléine cesse d'être rougi par une goutte de liqueur.

2° *Traitement des lessives par la chaux.* — Suivant l'installation dont on dispose, on peut faire couler la lessive de bisulfite dans la quantité calculée de lait de chaux ou inversement. Il suffit de veiller à ce que le mélange obtenu possède finalement une réaction nettement *alcaline* au papier de tournesol. On est alors assuré que la quantité de chaux ajoutée est suffisante pour régénérer tout l'acide sulfureux fixé par les matières organiques.

Par mesure de précaution, il est bon de ne pas ajouter d'un seul coup la totalité de la chaux nécessaire, de façon à être certain de ne pas en employer un excès inutile. En cas de besoin, il est toujours temps d'ajouter la quantité de chaux qui peut manquer. Il est bon d'opérer l'addition de chaux pendant que la lessive est encore aussi chaude que possible, et pour plus de certitude, de prolonger son action pendant un quart d'heure au moins, ou même plus longtemps s'il est possible.

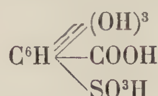
Comme il est à désirer que les eaux résiduelles ne soient pas envoyées dans les cours d'eau voisins pendant qu'elles possèdent une réaction alcaline, on a proposé de les neutraliser en y faisant barboter les produits de la combustion (gaz carbonique). Il nous paraît plus avantageux et plus simple de leur ajouter une quantité de bisulfite de calcium exactement suffisante pour précipiter l'excès de chaux sous forme de monosulfite de calcium insoluble, c'est-à-dire jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. On filtre ensuite la liqueur afin de recueillir en une seule fois le monosulfite résultant des deux réactions successives. On opérant ainsi, on ne subit aucune perte, ni de chaux, ni de bisulfite de calcium et la nocivité des eaux résiduelles est réduite au minimum.

L'action des sulfites sur les matières tannantes présente plusieurs points intéressants qui permettent de la rapprocher de l'étude des lessives ayant servi à isoler la cellulose du bois. Cette action a été l'objet des travaux de R. Lepetit, qui s'est occupé, pendant plusieurs années, de l'action des sulfites sur divers corps et qui est parvenu à des résultats très intéressants [1]. Ce même auteur a récemment consacré un article à l'étude des extraits de québracho contenant du sulfite de sodium (*Chem. Industrie*, XXVI, p. 221). Les principaux résultats des travaux de Lepetit sont les suivants :

1° En traitant par un acide les extraits de québracho, rendus liquides par addition de bisulfite ou de sulfite, on ne peut jamais mettre en liberté une quantité d'acide sulfureux correspondant à la quantité employée.

2° L'acide sulfureux, faisant défaut, est retenu partiellement ou tout entier dans le résidu, sous forme de soufre combiné à une matière organique.

3° La quantité de SO^2 fixée croît α) avec la température (la proportion de bisulfite ajoutée restant constante) ; β) avec la quantité de bisulfite (la température restant constante) γ) avec le temps pendant lequel l'action est prolongée. Cependant, au bout de 6 heures environ, la quantité de soufre fixée a atteint un maximum qui, rapporté à la substance sèche (extrait de québracho), correspond à 16,4 % d'acide sulfureux SO^2 ou 8,2 % de soufre. L'acide monosulfogallique



qui est vraisemblement le corps qui se rapproche le plus des extraits de québracho sulfités, renferme 12,8 % de soufre. D'après les indications de Lepetit, la quantité de soufre contenue dans l'extrait de québracho serait donc environ égale aux deux tiers de celle qui contient ce dérivé sulfoné. En outre, ce même auteur pense que l'action des sulfites, sur les matières tannantes, comporte, à côté de la sulfonation, des réactions de réduction. Cette façon de voir est basée sur le fait que l'action du sulfite sur les dérivés nitrés et nitrosés se traduit simultanément par une sulfonation et une réduction. Mais, à notre avis, la sulfonation peut aussi s'effectuer sans être accompagnée de réduction et à titre d'exemple nous citerons la façon dont se comporte la résorcine. Sous l'action des sels de l'acide sulfureux, la résorcine se transforme en dérivés analogues aux esters de l'acide sulfureux, comme nous l'avons démontré dans le travail précédemment cité. Ces dérivés de la résorcine se distinguent des esters sulfureux ordinaires (obtenus à l'aide du sulfonaphtol et de la sulfonaphtylamine par exemple) par ce fait que, traités par la potasse, ils ne fournissent pas de nouveau la résorcine, mais un produit insoluble dans l'éther. Ce produit est un dérivé sulfoné, comme le prouve la solubilité du colorant azoïque correspondant.

La facilité avec laquelle la résorcine peut être sulfonée par l'action d'un sulfite en solution aqueuse, n'est pas le seul fait surprenant ; il y a aussi lieu de tenir compte de la facilité avec laquelle l'ester se forme, c'est-à-dire de la propriété que possède ce corps de fixer SO^2 comme le montre l'expérience suivante :

Si l'on chauffe au bain-marie 25 grammes de résorcine avec 200 centimètres cubes de bisulfite li-

(1) *Z. angew. Ch.*, **1904**, p. 1118. *Société indust. de Mulhouse*, LXXIII, p. 326-328. (Pli cacheté du 16 mai **1896**.

quide (1 molécule environ), la quantité de résorcine que l'on peut extraire du mélange par agitation avec de l'éther diminue très rapidement pour disparaître complètement à la fin de l'expérience. Ce résultat étant obtenu, on acidule le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, puis on chasse l'acide sulfureux par ébullition prolongée. La solution acide. étant additionnée d'amidon, se colore en bleu par une seule goutte d'iode ; elle semble donc être parfaitement exempte d'acide sulfureux. Par contre, si la liqueur débarrassée d'acide sulfureux est mise à bouillir avec un alcali dilué, on peut y déceler, après l'avoir de nouveau acidulée, des quantités considérables d'acide sulfureux. Le titrage par l'iode montre qu'une seule molécule de résorcine est capable de fixer près d'une molécule et demie d'acide sulfureux. Pour 110 grammes de résorcine, il y a donc fixation de près de 96 grammes de SO^2 sous une forme telle qu'il ne réagit pas directement avec l'iode, mais qu'il peut être mis facilement en liberté par l'action d'un alcali étendu, tandis qu'une quantité, sensiblement égale d'acide sulfureux, est employée à la production d'un dérivé sulfoné. Au total, la résorcine est capable d'entrer en réaction avec 3 molécules de bisulfite environ, de façon que l'acide sulfureux n'est plus décelable par l'iode.

On pourrait être tenté de croire que les triphénols doivent se comporter comme la résorcine, et qu'avec les matières tannantes qui en dérivent, il y a lieu de s'attendre à une abondante formation d'esters de l'acide sulfureux. Cependant, il n'en est nullement ainsi, et l'étude de cette réaction montre qu'elle ne s'accomplit que dans des cas tout à fait exceptionnels.

La faculté d'éthérification des matières tannantes a été étudiée avec le tanin. On a longuement fait bouillir, au bain-marie, 25 grammes de tanin d'une part avec une molécule de bisulfite, d'autre part avec une molécule de sulfite neutre. La quantité d'acide sulfureux, combinée sous forme d'ester (?), a été de 0,63 gr. dans le premier cas et de 0,14 gr. dans le second, c'est-à-dire que dans les deux cas elle a été extrêmement faible en comparaison avec la résorcine. Le fait que le sulfite neutre est moins avantageux que le bisulfite pour produire l'éthérification n'a rien qui doive nous étonner. Il concorde avec nos expériences antérieures relatives aux dérivés de la benzine et de la naphtaline. Si l'on considère l'équation générale



$$R.\ OH + Na^2SO^3 \rightleftharpoons R.\ O.\ SO^2Na + NaOH,$$

on voit que l'équilibre chimique est détruit aux dépens de l'ester, en raison de la soude libre formée, qui, même diluée, possède la propriété de dédoubler cet ester en ses composants. Les conditions dans lesquelles s'effectue la sulfonation sont complètement différentes.



$$R.\ OH + Na^2SO^3 \rightleftharpoons R\begin{cases}OH \\ SO^3Na\end{cases} + NaOH.$$

Comme les acides sulfoniques ne sont pas attaqués par les alcalis dilués, cette réaction, s'effectuant en liqueur étendue, n'est pas réversible dans le sens de la flèche inférieure. Les conditions sont encore différentes dans le cas de la formation des esters de l'acide sulfurique au moyen des phénols et du pyrosulfate en solution alcaline (méthode Baumann). Ce mode de formation est rendu possible par ce fait que ces esters sont *stables* en solution *alcaline*, tandis qu'ils se décomposent en leurs constituants en présence d'un acide.

Le magnalium et autres alliages légers.

Par **M. R. E. Barnett**

(*Journal of the society of chemical industry* **1905**, vol. XXVI p. 832.)

L'alliage de magnésium et d'aluminium connu sous le nom de magnalium est intéressant à cause de sa légèreté et en outre, parce que de petites quantités de métaux plus lourds, tels que le nickel ou le cuivre, peuvent être ajoutées sans augmenter la densité jusqu'à celle du métal fondamental, alors que ses propriétés mécaniques sont changées considérablement.

Les évolutions du magnalium sont relativement lentes, Wöhler, en 1866, a préparé deux alliages définis Al^2Mg et $AlMg^2$, mais ils n'étaient d'aucun usage pratique, étant tous deux fragiles et facilement oxydables. Depuis lors de nombreux essais ont été faits pour obtenir des alliages au magnésium résistant à l'air, et jouissant de bonnes propriétés mécaniques. Dans beaucoup de ces essais on réalisa l'idée d'ajouter des métaux lourds en petites quantités, de façon à ne pas changer sensiblement la densité de l'aluminium. Dans un certain nombre de ces alliages pour lesquels on a pris dans ces dernières années des brevets, on déclare que la qualité de magnésium varie de 2 à 30 $^0/_0$ de l'aluminium. La tendance générale se dirigeait vers la réduction du magnésium, étant donné que les alliages qui contiennent beaucoup de ce métal sont peu faciles à travailler et fragiles.

Boudouard a sérieusement étudié au point de vue scientifique les alliages de ces deux métaux contenant plus de 10 $^0/_0$ de magnésium. Il a remarqué que chacun de ces alliages diminue de force à mesure qu'on s'éloigne de la quantité d'un des métaux pur. Ainsi les alliages dans lesquels l'un de ces mé-

taux entre à 15 %, sont fragiles, le maximum de fragilité étant pour l'alliage à 50 % de chaque, lequel peut être écrasé entre les doigts. La courbe des points de fusion a deux maximas correspondants aux alliages dont la composition est représentée par les combinaisons définies AlMg et $AlMg^2$ que Boudouard a réussi à isoler.

A l'heure actuelle il y a trois alliages de magnalium couramment employés : on les désigne par les lettres X, Y, Z. Le premier est pour les pièces forgées ou coulées dans lesquelles la force est la première considération. On forge aux environs de 330° en prenant soin d'éviter l'oxydation. Le second, Y est généralement employé pour pièces coulées. Pour avoir de bons résultats, il faut se préserver avec soin de l'oxydation, ne pas trop agiter le métal fondu et après la coulée on doit refroidir le plus vite possible. Le point de fusion est légèrement au-dessus de celui de l'aluminium. Quand les moulages sont bien faits ils sont propres et nets. Le troisième alliage Z est employé pour les pièces laminées ou étirées. On lamine les pièces vers 300 à 350°. Il est nécessaire de recuire souvent, à moins de vouloir obtenir des tôles très dures. En dehors de la méthode employée pour le laminage, on déclare que des tôles douces peuvent être rendues élastiques en chauffant à environ 390°, puis en refroidissant lentement, un refroidissement rapide les rend douces. Des conditions semblables sont applicables pour l'étirage en tubes, fils ou tiges. Le moiré est obtenu par des liqueurs alcalines comme pour l'aluminium.

On remarquera, qu'excepté sa plus grande tendance à l'oxydation à chaud, les différentes manières de traiter le magnalium par les procédés que nous venons d'indiquer sont très semblables à celles qu'exige l'aluminium. Toutefois, le magnalium a au moins deux avantages sur l'aluminium pur. Sa résistance à la tension est nettement plus élevée. Cette résistance varie dit-on de 8 1/2 tonnes à 10 tonnes dans le cas du métal fondu Y jusqu'à 23 tonnes pour Z quand il est fortement laminé. Son avantage le plus évident est sa manière de se comporter vis-à-vis des outils tranchants. Ainsi qu'ont remarqué tous ceux qui ont eu à employer de l'aluminium, il est loin d'être facile de limer, tourner et visser de l'aluminium pur. Il émousse, casse et déchire les tranchants. Pour faire des copeaux il faut marcher à très grande vitesse et bien lubréfier. Le cas est très différent avec le magnalium, qui se travail très proprement au tour. Quand on le tourne à une vitesse de surface de 100 pieds (30 mètres) par minute sans lubréfiant, on obtient de longs copeaux et la surface qui reste ne porte aucune trace d'éraflures ou de déchirures. J'ai remarqué que l'instrument tranchant placé à 65° comme pour l'acier, donne de très bons résultats avec le magnalium. Un angle moins aigu, comme celui employé pour le laiton, ne donne pas de bons résultats. Quand on le tourne de la manière que nous venons d'indiquer il se forme une surface polie blanc d'argent qu'il semble inutile de polir.

Dans le but de voir si la présence du magnésium rendrait l'aluminium susceptible de corrosion, je fis un essai comparatif en exposant pendant trois semaines aux vapeurs du laboratoire des plaques d'aluminium, de zinc, de laiton et de cuivre avec une plaque de magnalium. Toutes les surfaces étaient d'ailleurs dans les mêmes conditions. La plaque de magnalium ne montre pas de signes distinctifs de corrosion et l'atmosphère du laboratoire a une influence plus caractérisée sur le zinc, le cuivre et le laiton.

Pour avoir la composition chimique, des analyses furent soigneusement faites avec des copeaux de lingots des alliages X et Y et avec un morceau de tôle douce qui était probablement Z. On a également fait des analyses complètes quantitatives, mais dans le cas de Y, dont les analyses furent faites avant qu'on ne se fut rendu compte des difficultés spéciales de l'analyse, on ne peut avoir grande confiance dans les résultats. La principale difficulté provenait de la proportion relativement énorme d'aluminium qui paraît dépasser dans chaque alliage 94 %. Dans l'analyse qualitative, à cause du caractère volumineux du précipité d'hydrale d'alumine, on ne peut pas prendre de grandes quantités de produit ce qui rend difficile la reconnaissance des constituants moins importants. On s'aperçut, en outre que malgré une reprécipitation l'alumine entraîne de grandes quantités d' autres métaux. Par exemple, après la seconde précipitation par l'ammoniaque en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, le nickel (dans l'alliage X) se trouvait en apparence en plus grande quantité dans le précipité que dans les filtrats réunis. On remarqua qu'en faisant bouillir le liquide contenant le précipité pour chasser comme d'habitude l'excès d'ammoniaque, il se produisait un noircissement. En conséquence de ces faits dans toutes les analyses quantitatives et dans les analyses quantitatives de X, l'hydrate reprécipité fut mis à digérer avec une solution de soude pure dans une capsule de platine. On dissout ainsi presque tout l'aluminium et, après dilution et filtrage, le précipité résiduel, de couleur gris brunâtre, est dissous dans un acide puis analysé de la manière habituel pour les métaux au delà du groupe de l'acide sulphydrique.

Dans le but d'éviter cette manière de procéder un peu longue, M. J.-B. Murray proposa le traitement préliminaire de l'alliage par une solution de soude dans le but d'enlever la plus grande partie de l'aluminium avant de commencer une séparation analytique ordinaire. Il a appliqué cette méthode à l'analyse complète de l'échantillon de tôle douce supposée être Z et a été satisfait du résultat. On trouva que la solution alcaline d'aluminate de soude contenait la plus grande partie de l'étain qui toutefois fut facilement précipité par l'acide sulfhydrique après avoir acidifié. On peut résumer ainsi les résultats de l'analyse :

L'alliage X contient du cuivre (1,76), du magnésium (1,60), du nickel (1,16) avec de l'antimoine et du fer en plus petites quantités.

L'alliage Y contient cuivre, magnésium, étain, plomb, une petite quantité de fer et d'une trace douteuse d'antimoine. Autant que je peux en juger Y est intermédiaire entre X et Z sauf en ce qui regarde le nickel. L'alliage Z (tôle douce) contient de l'étain (3,15) du cuivre (0,21) du magnésium (1,58) du plomb (0,72) et la quantité habituelle de fer soit 1/3 de gramme % environ.

On trouva des traces de titane provenant probablement de la bauxite. Des indications de la présence d'autres métaux rares furent obtenues, mais les difficultés pour employer de grandes quantités d'échantillons empêchèrent de s'en assurer. L'alliage X dissous dans l'eau régale laisse un résidu insoluble se montant à 0,38 %.

Le résultat le plus remarquable des travaux d'analyse fut que dans aucun cas on n'atteignit 2 % de magnésium. Le chiffre le plus élevé fut 1,86 % dans la tôle douce. Ce résultat fut obtenu en précipitant (deux fois) le magnésium à l'état de phosphate double dans une solution alcaline où la précipitation de l'aluminium était empêchée par la présence de tartrates alcalins. Mais j'ai tout lieu de croire ce chiffre trop élevé. L'alliage se dissout très énergiquement même dans l'acide chlorhydrique étendu, aussi cette opération demande-t-elle beaucoup de soin. Il est peu attaqué par l'acide nitrique.

Le « zisium » et le « ziskon » sont deux alliages légers préparés principalement pour la fabrication des instruments scientifiques. Le zisium avait d'abord été appelé zalium, mais on s'aperçut qu'on ne pouvait le faire breveter sous ce nom. Ces deux alliages sont de couleur d'argent et fournissent de bonnes fusions.

Le zisium est le plus léger, ayant une densité de 2,95 contre 3,35 qui est celle du ziskon. Ce dernier toutefois est plus dur et plus résistant. La résistance serait de 5 et 11 tonnes par mètre carré respectivement, d'après les essais faits au Laboratory Physical National. L'expérience que j'ai de leur facilité à se laisser travailler se borne à la fabrication de copeaux pour l'analyse. Le zisium se laisse couper comme du laiton très mou en petit morceaux roulés, si on emploie un outil semblable à celui décrit pour le magnalium. Le ziskon paraît avoir une texture analogue à celle de l'acier fondu, bien que naturellement plus mou. Il faut le couper à des vitesses moins grandes que pour le zizium et il donne de longs copeaux.

Le manque de temps m'a empêché de faire plus d'une analyse qualitative de chaque alliage des deux métaux fondus que je possède. Elles montrent, ainsi qu'il fallait s'y attendre étant donné leur densité, que les deux sont des alliages d'aluminium. Le zisium, comme le magnalium, semble être essentiellement de l'aluminium modifié par de petites quantités d'autres métaux. Je trouve dedans du zinc, de l'étain, du cuivre avec une trace d'antimoine avec des traces de bismuth et peut être de thallium.

Le ziskon est d'une nature différente. C'est un alliage zinc-aluminium contenant environ un quart de premier métal, autant qu'on a pu juger en pesant la quantité de sulfure de zinc qu'on obtient dans l'analyse qualitative.

Les alliages de zinc aluminium ont été étudiés par J. W. Richards (*journal of chemical industry*, **1902**, p. 121). Il confirme ce que dit Durand sur les propriétés mécaniques remarquables d'un alliage contenant un tiers de zinc en poids. Il est très dur, ressemble à l'acier pour outils et a un poids spécifique de 3,8. En revanche ceux contenant un sixième de zinc, sont suffisamment mous pour pouvoir être laminés et étirés. Un alliage intermédiaire contenant 25 % de zinc donnerait, paraît-il, de bonnes fontes, se travaille facilement et serait employé pour fabriquer les instruments scientifiques. Il aurait une densité de 3,4 ce qui le rapprocherait beaucoup du ziskon.

Un grand nombre d'autres alliages d'aluminium contenant des métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel, le tungstène, ont été brevetés depuis quelques années et quelques uns d'entre eux sont déjà employés dans le commerce

Les bronzes d'aluminium ne rentrent pas dans cette étude, car ce ne sont pas des alliages légers, l'aluminium n'étant pas leur principal constituant.

Discussion

M. *Finn* demande si M. Barnett a examiné le magnalium par les méthodes d'analyses microscopiques. Quel procédé doit-on employer pour la soudure ? Quel rapport y a-t-il entre le coefficient de dilatation du magnalium et celui de l'aluminium.

M. *Cobb* dit que l'alliage étant un peu mou doit se polir difficilement, tel le plomb. Cela gênerait pour l'examen microscopique. Les montures à l'aluminium employées dans les laboratoires ont-elles la même composition que le magnalium ? Il comprend très bien les difficultés d'une bonne séparation, car lui-même par double précipitation dans le cas de la magnésie a été obligé d'avoir recours à trois ou quatre précipitations pour avoir des résultats satisfaisants. Il pense que le titane qui a pu être introduit par la bauxite dont on a extrait l'aluminium, peut agir bien qu'en très petites quantités de la même façon que le tungstène et le molybdène dans l'acier.

M. T. *Fairley* émet l'opinion que peut-être la quantité de magnésium se trouve diminuée par la fonte ou par le travail de l'alliage. Si primitivement il y avait 2 % de magnésium, le pourcentage final pourra être inférieur par suite d'oxydation par l'atmosphère, pendant la chauffe.

M. *Barnett* dit qu'il n'a aucun renseignement sur l'étude microphotographique du magnalium. Pour la soudure il faudrait employer le même procédé que pour l'aluminium. Il ne faut pas employer de fondant, mais une soudure spéciale d'aluminium avec d'autres métaux. Il faudrait enlever l'oxyde de la soudure avec une brosse métallique. Les analyses eurent ce curieux résultat d'indiquer moins de magnésium que les descriptions n'en accordait aux alliages. Si la quantité de magnésium introduite était bien celle qu'on a publiée, les différences pourraient être expliquées par l'idée émise par M. Fairley, à savoir l'oxydation produite pendant la chauffe et pendant la préparation de l'alliage.

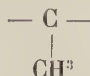
ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 novembre. — Sur les dérivés à fonction mixte de l'acide camphorique droit et sur la campholide β. Note de MM. A. Haller et G. Blanc.

1° On peut obtenir une campholide β isomère de celle préparée par réduction de l'anhydride camphorique, mais cette nouvelle lactone ne se prête que très difficilement à la double décomposition avec le cyanure de potassium ;

2° Les éthers camphoriques acides α et β (ortho et allo) fournissent des éthers chlorures correspondants, susceptibles de donner naissance à des molécules à fonctions mixtes.

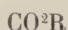
Ces recherches entreprises mettent néanmoins de nouveau en évidence les profondes différences fonctionnelles que présentent certains groupements, suivant le point de la molécule où ils sont attachés. Dans la campholide β, comme dans les éthers camphoriques acides β, les groupements fonctionnels qui résistent à l'action des réactifs sont tous deux unis à l'atome de carbone

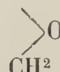


tandis que dans leurs isomères α ces mêmes groupements sont groupés sur un atome de carbone



Il semble donc que, dans ces derniers corps, la présence d'un atome d'hydrogène uni au carbone, qui sert de point d'attache au groupements



ou


favorise les réactions.

Depuis quelques années, on a d'ailleurs appelé l'attention sur des phénomènes de même genre que présentent de nombreuses molécules organiques.

— L'Evolution des Mammifères tertiaires et importance des migrations. Note de M. Ch. Depéret.

— M Emile Picard fait hommage à l'Académie d'un volume qu'il vient de publier sous le titre de : *La science moderne et son état actuel.*

— M. Lortet fait hommage à l'Académie de la deuxième série de l'ouvrage intitulé : *La Faune momifiée de l'ancienne Egypte*, qu'il publie en collaboration avec M. C. Gaillard.

— M. Boutan, directeur de la Mission permanente d'exploration en Indo-Chine, adresse son *Rapport annuel à l'Académie.*

— Sur les relations récurrentes convergentes Note de M. Pierre Boutroux.

— Sur les réduites d'une certaine catégorie de fonctions. Note de M. H. Padé.

— Sur l'impossibilité des ondes de choc négatives dans les gaz. Note de M. Gyözö Zemplen.

— Remarque au sujet de la note de M. Gyözö Zemplen. Note de M. Hadamard.

— Recherches sur la gravitation. Note de M. V. Crémieu.

— Sur la conductibilité électrique du sélénium. Note de M. Maurice Coste.

Pour mesurer la résistance du sélénium on le fond généralement entre deux lames métalliques.

Par refroidissement rapide, on obtient du sélénium vitreux qui est isolant ; en le recuisant, on effectue sa transformation en sélénium *métallique* qui est conducteur.

La résistance électrique de ce sélénium va en augmentant, mais 48 heures après sa préparation elle reste constante.

Deux échantillons de sélénium, l'un compact, l'autre à texture à géodes, présenteront des différences considérables au point de vue de la variation de résistance avec la température. Pour obtenir du sélénium très sensible à l'action de la lumière, il faut l'obtenir à l'état métallique sous une forme aussi peu compacte que possible.

— Détermination de la conductibilité calorifique, par Thovert.

— Spectres d'absorption ultra-violets des purines. Note de M. Ch. Dhéré.

L'expérience démontre qu'au point de vue de leurs propriétés spectrales comme au point de vue de leurs constitutions chimiques, les trois purines (oxy-dioxy et trioxypurine) forment série.

— Sur la réduction des oxydes et sur un nouveau mode de préparation par l'aluminium du composé binaire $SiMn^2$. Note de M. Em. Vigouroux.

En appliquant l'alumino-thermie à la production de certains corps purs, l'auteur a constaté qu'il fallait choisir, toutes choses égales d'ailleurs, l'oxyde du métal à obtenir, d'un ordre d'autant plus élevé que la quantité de chaleur nécessaire à la fusion est plus grande.

C'est ainsi qu'en réduisant un mélange de silicium et de bioxyde de manganèse par l'aluminium, on obtient le siliciure $SiMn^2$ qui diffère de celui indiqué par M. Lebeau, en ce qu'il est attaquable par l'acide azotique.

— Transpositions moléculaires et migration du carboxyle dans la déshydratation de certains acides-alcools. Note de MM Blaise et Courtot.

Les acides-alcools se déshydratent facilement pour donner les acides non-saturés α et β correspondants, mais dans le cas où le carbone α est dialcoyle : ce mode de déshydratation n'est plus possible.

Cependant, en déshydratant les éthers des acides diméthylhydracryliques par l'anhydride phosphorique, on arrive à obtenir les éthers des acides non saturés β, γ. Mais parmi les éthers diméthyhydracryliques ceux qui ne possèdent pas d'hydrogène sur le carbone γ, ou bien dans lesquels la fonction alcoolique étant primaire, la chaîne se trouve limitée au carbone β présentent une particularité intéressante au point de vue de la déshydratation. L'éther éthylique de l'acide oxypirolique donne ainsi du tiglate et de l'angélate d'éthyle, surtout du tiglate. Il y a donc eu certainement permutation entre un méthyle et un atome d'hydrogène.

L'acide αα-diméthyl-β-phénylhydracrylique fournit aussi un exemple remarquable de transposition moléculaire. Oxydé par le permanganate, cet acide déshydraté donne naissance à un mélange d'acétone et d'acide phénylglyoxylique. En conséquence, l'acide dérivé de l'acide αα-diméthylphénylhydracrylique après déshydratation est donc un acide diméthylatropique. C'est ce que démontre la synthèse et sa formation ne peut s'expliquer que par la migration du carboxyle sous forme de carboxéthyle ; elle résulterait d'une permutation entre ce carboxéthyle et l'oxhydrile.

— Sur un nouveau cas de mériédrie à symétrie restreinte; et sur les macles octaédriques. Note de M. Fried Wallerant.

— Rhéotropisme de quelques hydroïdes polysiphonés. Note de M. Paul Hallez.

— Expérience sur la toxicité des œufs. Note de M. Gustave Loisel.

— Contribution à l'étude de l'organe de Corti. Note de M. Marage.

— De la nature des pigments du sang. Note de MM. Piettre et Vila.

Les cristaux de Teichmann-Nencki peuvent être scindés en divers principes immédiats parmi lesquels on isole une substance ne contenant pas de fer.

— Recherches sur les acides gras. Lésions expérimentales. Note de MM. Jean Camus et Ph. Pagniez.

— Sur l'âge du granite de Vire. Note de M. A. Bigot.

— Sur le parallélisme des couches supérieures de Biarritz et du Vicentin. Note de M. Jean Boussac.

— Sur la trombe du 4 juillet 1905 dans l'Orléanais. Note de M. Maillard.

Séance du 13 novembre. — Nitrates et nitrites pour engrais. Note de M. Th. Schlœsing fils.

Sous la même dose d'azote nitrates et nitrites mis en œuvre se sont montrés également efficaces ; la perfection de l'égalité obtenue dans les essais qui ont été faits est peut-être fortuite, c'est ce que des recherches subséquentes établiront.

— Sur les Macroures nageurs (abstraction faite des Carides) recueillies par les expéditions américaines du *Hassler* et du *Blake*. Note de M. E. L. Bouvier.

— M. Rud. Bergh fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *Die Opistobranchiata der Siboga-Expedition.*

— M. Troost est nommé Membre de la Commission de contrôle de la circulation monétaire.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant.

Accident du Chatham (sept. 1905). Note, vues et plans. Publié par la Compagnie universelle du Canal de Suez.

— Sur les congruences de cubiques gauches. Note de M. Stuyvaert.

— Sur le développement d'une fonction analytique uniforme en produit infini. Note de M. Zoretti.

— Sur les triangulations géodésiques complémentaires des hautes régions des Alpes françaises (troisième campagne). Note de M. P. Helbronner.

— Sur un frein dynamométrique destiné à la mesure de la puissance des moteurs, qui permet l'utilisation, sous forme électrique, de la majeure partie du travail développé. Note de M. A. Krebs.

— Sur le phénomène électrique créé dans les chaînes liquides symétriques pour les concentrations, par la formation d'une surface fraîche de contact. Note de M. M. Chanoz.

En résumé, dans les chaînes liquides symétriques pour les concentrations sur lesquelles on a expérimentées, un phénomène électrique lié à la présence d'une surface fraîche de contact apparait :

1° Quand on oppose à H^2O des électrolytes impurs ou des sels subissant l'hydrolyse.

2° Quand on oppose des concentrations différentes d'un mélange ou d'un sel hydrolysé.

3° Quand on oppose entre eux : des acides différents, les acides et les bases, les sels aux bases ou aux acides, les sels aux sels donnant des précipités membraneux.

— Sur la liquéfaction de l'air par détente avec travail extérieur. Note de M. Georges Claude.

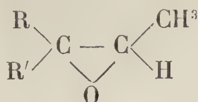
Grâce au perfectionnement si simple de la liquéfaction sous pression, on réalise du coup ce triple avantage d'éloigner la détente avec travail extérieur du zéro absolu qui paralyse ses facultés, de réduire presque à rien la concentration anormale de l'air sous pression au voisinage de son point de liquéfaction, enfin d'amener une meilleure lubréfaction à l'intérieur des machines.

— Sur la conductibilité moléculaire des éthers phosphoriques. Note de M. P. Carré.

Il résulte de cette note que l'ionisation des éthers phosphoriques acides, est notablement plus grande que celle de l'acide phosphorique.

— Méthode générale de synthèse d'éthers glycidiques α β substitués et de cétones. Note de M. G. Darzens.

Par condensation des acétones avec l'éther chloracétique ou ses homologues, on obtient des éthers glycidiques substitués. Avec les dérivés trisubstitués on obtient par saponification des acides peu stables qui se décomposent facilement en cétones et acide carbonique. Cette nouvelle méthode d'obtention des cétones peut s'expliquer en admettant la formation transitoire d'un oxyde du type :



On obtient ces éthers glycidiques en employant l'éthylate de sodium comme agent de condensation.

— Sur la constitution des corps cristallisés. Note de M. Fréd. Wallerant.

On peut concevoir le phénomène de la cristallisation de la façon suivante : les particules exercent les unes sur les autres deux sortes d'actions, les unes d'orientation, les autres d'attraction. Lorsque ces dernières sont énergiques, la position des particules est déterminée ; elles se répartissent suivant un réseau et le corps cristallisé est solide. Si elles sont faibles, la position n'est plus déterminée ; elles s'orientent parallèlement entre elles et le corps est liquide. Dans les cas intermédiaires, si les conditions de cristallisation sont favorables, les particules peuvent se répartir suivant les mailles d'un réseau, et les cristaux, demeurant malléables, sont limités par des faces planes, mais si ces conditions sont moins favorables, les particules ne se répartissent qu'imparfaitement suivant les mailles et les cristaux ne présentent plus de faces planes : c'est le cas de l'azotate d'ammoniaque qui, comme on le sait, ne possède des formes cristallines que tout à fait exceptionnellement.

— Observations relatives à la morphologie de bulbilles. Note de M. Marcel Dubard.

— Consommation de produits odorants pendant l'accomplissement de la fonction de la fleur. Note de MM. Eug. Charabot et Alex. Hébert.

Il ressort des faits signalés dans cette note que le travail de la fécondation et de la fructification entraîne une consommation de produits odorants.

— Comparaison des cycles évolutifs Orthonectides et des Decyémides. Note de MM. F. Mesnil et M. Caullery.

— Formation de vitellus chez le Moineau. Note de M. Dubuisson.

— Embryogénie des Hexactinides, leurs rapports morphologiques avec les Octanthides, le Scyphistome des Méduses et les Tetracorallia. Note de M. Faurot.

— Pourquoi certains sourds-muets entendent mieux les sons graves que les sons aigus. Note de M. Marage.

Certains sourds-muets que l'on considère comme sourds complets et incurables sont plus sensibles aux notes graves qu'aux notes aiguës. Il n'y a cependant pas, chez ces malades, un phénomène d'audition proprement dit, mais un phénomène de tact comme cela se passe chez les Serpules et les Cyonia qui sont dépourvues d'organe auditif.

— Activation du suc pancréatique par les sels de calcium. Note de M. C. Delezenne.

— Sur la tectonique au sud-ouest du Chott el Hodna. Note de M. J. Savornin.

— Sur l'emploi des pressions hydrostatiques dans les captages de sources thermales. Note de M. L. De Launay.

— L'exploration de l'atmosphère libre au-dessus de l'Océan Atlantique, au nord des régions tropicales, à bord du Yacht de son A. S. le Prince de Monaco en 1905. Note de M. Hergesell.

— M. F.-W. T. Hunter adresse une nouvelle théorie de l'étiologie de la nielle des feuilles de tabac.

— M. Karl Wiegaud adresse plusieurs mémoires, en allemand, sur le *Système du monde et sur la navigation aérienne.*

Séance du 20 novembre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce que le tome XLVIII des mémoires de l'Académie est en distribution au secrétariat.

— Recherches sur les composés alcalins insolubles contenus dans les tissus végétaux vivants, par M. Berthelot.

— Sur les Thalassinidés, recueillis par Blake dans la mer des Antilles et le golfe du Mexique. Note de M. E. L. Bouvier.

— Sur les attitudes de quelques animaux tertiaires de la Patagonie. Note de M. Albert Gaudry.

— L'évolution du relief terrestre. Note de M. A. de Lapparent.

— Sur l'impossibilité des ondes de choc négatives dans les gaz. Note de M. P. Duhem.

— Sur les graines de *Sphenopteris*, sur l'attribution des *Codonospermum* et sur l'extrême variété des « graines de fougères ». Note de M. Grand-Eury.

— M. Calmette fait hommage à l'Académie du premier volume de ses recherches sur l'épuration biologique et chimique des eaux d'égoût.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° Cours de chimie physique, par Victor Henri.

2° Catalogue des plantes nouvelles de la forêt de Rambouillet.

3° Les grandes plâtrières d'Argenteuil.

— Sur l'observation de l'éclipse totale du 30 août 1905 à Alcoseba (Espagne). Note de M. G. Millochau.

— Formule d'interpolation des fonctions périodiques continués. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur les développements en fractions continues de la fonction F ($h.\ i.\ h'\ u$) et la généralisation de la théorie des fonctions sphériques. Note de M. H. Padé.

— Sur un théorème de M. Poincaré relativement au mouvement d'un solide pesant. Note de M. Edouard Husson.

— Sur l'application de la liquéfaction partielle de l'air avec retour en arrière à la séparation intégrale de l'air en oxygène pur et azote pur. Note de M. Georges Claude.

— Densité de l'oxyde azotique ; poids atomique de l'azote. Note de MM. Philippe A. Guye et Ch. Davila.

Des nouvelles recherches entreprises sur le poids atomique de l'azote préparé par le mercure, par le sulfate ferreux et la méthode au nitrite de soude conduisent au chiffre moyen 14,009.

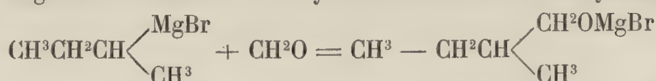
— Action du chlorure de silicium sur le fer. Note de M. Em. Vigouroux.

Conclusions : 1° La décomposition du chlorure de silicium par le fer s'effectue avant le rouge ;
2° Elle est intégrale, c'est-à-dire qu'elle a lieu sans formation du chlorure inférieur de silicium ;
3° Le silicium naissant, qui en est la conséquence, se combine en totalité avec le fer pour tendre vers l'alliage à 20 % de silicium ;
4° Là cesse toute siliciuration, dans ces conditions de température ; à cette réaction limite correspond le siliciure bien connu Fe^2Si ;
5° On peut donc formuler la marche de la réaction de la façon suivante :



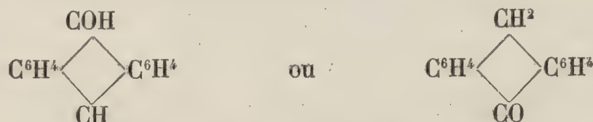
$$SiCl^4 + 4Fe = Fe^2Si + 2FeCl^2.$$

— Sur la préparation de l'alcool amylique racémique. Note de MM. P. Freundler et E. Damond.
On obtient avec un rendement de 73 % l'alcool amylique racémique pur de la façon suivante : On condense le dérivé magnésien du bromure de butyle secondaire avec le trioxyméthylène.



Le bromure de butyle lui-même a été obtenu en faisant agir le tribromure de phosphore sur l'alcool amylique secondaire, ce dernier provenait de la réduction de la méthyléthylcétone par la méthode de M. Sabatier.
— Diffusion du baryum et du strontium dans les terrains sédimentaires ; épigénie ; druses d'apparence organique. Note de M. L. Collot.
Des faits signalés dans cette note se dégagent plusieurs enseignements :
1° Diffusion du baryum et du strontium dans des sédiments géologiques très divers ;
2° Nouveaux exemples des transformations que subit la matière des roches après la sédimentation ;
3° Méconnaissance possible de la formation de certains corps qui auront été ultérieurement dissous, avec ou sans remplacement par d'autres ;
4° Classement comme produits purement minéraux de concrétions faussement interprétées comme squelettes d'invertébrés.
— Sur l'accroissement du poids sec des plantes vertes développées à la lumière, en inanition de gaz carbonique, dans un sol artificiel amidé. Note de M. Jules Lefevre.
La croissance des plantes vertes en sol amidé, à l'abri de gaz carbonique, est accompagnée d'une rapide augmentation de leur poids sec. Il s'agit donc essentiellement, non d'une poudre aqueuse, mais d'un véritable travail de synthèse.
— Sur la structure et l'évolution du *Rhacodium cellare*. Note de M. F. Gueguen.
— Sur le Juglon. Note de MM. Brissemoret et R. Combes.
Dans la plupart des plantes de la famille des Juglandées étudiées, on trouve du juglon et c'est à cette substance qu'est due une partie des propriétés physiologiques des noyers.
— Rhéotropisme de quelques hydroides monosyphonés et des *Bugula*. Note de M. Paul Hallez.
— Influence des hautes altitudes sur la nutrition générale de MM. Guillemard et R. Moog.
On peut conclure que l'action des hautes altitudes sur la nutrition se traduit par les phénomènes suivants : diminution des oxydations, diminution de la diurèse, rétention d'éléments fixes. Cette action se fait sentir brusquement en même temps que se produit le changement d'altitude, puis du quatrième au huitième jour suivant, on constate un retour progressif à la normale.
— La rate et la sécrétion biliaire. Note de M. N. C. Paulesco.
La rate n'exerce aucune influence manifeste sur la formation de la bile.
— Recherches sur la formation de l'hémoglobine chez l'embryon. Note de MM. L. Hugounenq et Albert Morel.
— L'aurore boréale du 15 novembre et les perturbations magnétiques des 12 et 15 novembre. Note de M. Th. Moureaux.
— Observations d'électricité atmosphérique sur la Terre de Graham. Note de M. J. Rey.

Séance du 27 novembre. — Sur la distillation du cuivre. Note de M. H. Moissan.
Le cuivre peut être distillé avec facilité au four électrique ; lorsque sa vapeur est condensée sur un corps froid, on peut obtenir un feutrage de cuivre filiforme présentant toutes les propriétés du cuivre ordinaire. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout le graphite et l'abandonne plus ou moins cristallisé par refroidissement.
— Sur les dérivés benzylidéniques de l'anthrone ou anthranol. Note de MM. A. Haller et Padova.
La réduction de l'anthraquinone obtenue par M. Liebermann peut être représentée par les deux formules suivantes :



La production de dérivés acylés et l'action du chlore prouvent que ce corps représente deux formes tautomères l'une ayant un hydroxyle (anthranol) et l'autre ayant un groupe méthylénique (anthrone). Ce que confirme encore l'action des iodures alcooliques en présence de la potasse qui donne deux dérivés de l'anthranol, l'un mono et l'autre bisubstitué, et un troisième disubstitué que l'on peut considérer comme un dérivé de l'anthrone.

Toutefois, si le corps contient un groupe méthylénique, il doit se combiner aux aldéhydes pour donner des dérivés non saturés. Or, l'expérience prouve que l'on peut en effet condenser l'anthranol avec les aldéhydes et l'on a obtenu ainsi des benzylidène, anisylidène et m-nitrobenzylidène anthrones.

Le corps $C^{14}H^{10}O$ se comporte donc comme un corps tautomère (anthranol et anthrone).

— Recherches sur la nitrification intensive. Note de MM. A. Müntz et E. Lainé.

Pour obtenir uns nitrification intensive des sels ammoniacaux, une méthode qui donne de bons résultats consiste à faire passer une solution de 7,5 gr. de sulfate d'ammoniaque qui est le degré de concentration le plus favorable sur du noir animal en grain. On est arrivé à produire ainsi une quantité de nitrate telle qu'elle représentait 16 000 kilogrammes de salpêtre par jour, soit 5 à 6 millions de kilogrammes par an. Mais un inconvénient pratique se présentait, c'était l'évaporation de grandes masses d'eau. On a tourné en partie la difficulté en se servant comme solution à nitrifier du liquide contenant du nitre provenant de l'opération auquel on ajoutait 7,50 p. de sulfate d'ammoniaque qui continuait à se nitrifier. Ce n'est pas tout, d'autres essais ont été faits avec des terres et du terreau, les rendements ont été moindres, mais il est probable qu'on n'est pas encore arrivé à la limite maxima de production journalière. Quoiqu'il en soit, on peut être certain que la production de nitre nécessaire à la défense nationale serait assurée au cas où les approvisionnements d'outre-mer viendraient à manquer.

— Sur l'éclipse totale du soleil du 30 août 1905, à Tortosa. Note de M. Ch. André.

— M. Ditte fait hommage à l'Académie de son ouvrage intitulé : *Etude générale des sels.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un ouvrage de notre collaborateur, M. Albert Granger, intitulé : *La Céramique industrielle*, présenté par M. Ditte.

— Sur l'intensité lumineuse de la couronne solaire pendant l'éclipse totale du 30 août 1905. Note de M. Charles Fabry.

— Les ensembles de courbes continues. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur la divergence et la convergence non uniforme des séries de Fourier. Note de M. H. Lebesque.

— Le coefficient d'utilisation des hélicoptères. Note de M. Edgar Taffoureau.

— Sur le pouvoir grossissant des objectifs microscopiques, sa définition. Note de M. Malassez.

— Recherche de la pureté des électrolytes. Fixation d'une limite supérieure au degré d'hydrolyse des dissolutions salines concentrées par l'emploi des chaînes liquides symétriques présentant une surface fraîche de contact. Note de M. Chanoz.

On peut reconnaître si un sel est pur par la nature du signe du phénomène électrique produit. Si la substance étudiée est un acide et que le signe soit positif, on songera à la présence d'un autre acide dans le mélange comme impureté. on recherchera un sel du même acide si le signe est négatif. Dans le cas d'un sel ne subissant pas l'hydrolyse, le signe positif indiquera ou bien un autre sel du même métal ou bien de l'alcali libre ; avec le signe négatif, on songera à la présence d'un sel d'un autre métal ou bien d'un peu d'acide libre. Cette méthode est basée sur ce fait que dans une chaîne liquide symétrique pour les concentrations



$$MR \mid H^2O \mid MR$$
$$(1)$$

ayant en (1) une surface fraîche de contact par écoulement de MR dans H^2O, un électrolyte pur non hydrolysé ne donne pas de phénomène électrique.

— Sur la différence de potentiel sous laquelle sont produits les rayons cathodiques. Note de M. Jean Malassez.

— Décomposition du sulfate d'ammonium par l'acide sulfurique à chaud, en présence du platine. Note de M. Marcel Delépine.

Le platine provoque la destruction du sulfate d'ammoniaque par l'acide sulfurique bouillant et ne doit jamais être utilisé dans la méthode de Kjeldahl.

— Etude du cupro silicium industriel. Note de M. Paul Lebeau.

— Contrairement à ce qui est généralement admis, la limite de combinaison du cuivre et du silicium, même en présence d'un excès considérable de ce métalloïde, n'atteint pas $SiCu^2$, mais serait voisine de $SiCu^4$ et correspondrait à environ 10 $^0/_0$ du sicilium combiné.

— Oxydases agissant en présence d'eau oxygénée. Note de M. G. Baudran.

— Réfraction moléculaire des composés à fonction acétylénique. Note de M. Charles Moureu.

— La détermination de l'indice de réfraction moléculaire d'un certain nombre de corps (30) de la série acétylénique a donné lieu aux remarques suivantes :

1° L'exaltation de la réfraction moléculaire croît très notablement à mesure que les radicaux, entrant dans les molécules, sont plus électro-négatifs.

2° La contiguité immédiate des groupements négatifs à la liaison acétylénique paraît être la condition de leur influence sur l'exaltation de la réfraction moléculaire.

3° Les exaltations de la dispersion sont beaucoup plus élevées chez les composés aromatiques que dans la série grasse.

— Examen pétrographique de quelques roches volcaniques des îles Tuamotou et de l'île Pitcairn. Note de M. Albert Michel-Lévy.

De l'examen de roches provenant de Mangarera (îles Tuamotou) et de Pitcairn, il résulte qu'il existe dans ces deux îles deux séries de roches basaltiques : une plus acide, de *basaltes andésitiques*, passant à des andésites à olivine et à des Tachylites ; une autre plus basique composée de basaltes labradoriques, quelquefois très augitique, d'autres fois très riches en olivine du premier temps : cette dernière paraît être la plus fréquente. Il faut en outre noter l'existence à l'île Pitcairn de ponces trachytiques presque entièrement vitreuses.

— Sur les fruits parthénocarpiques. Note de M. Th. Solacolu.

— Un nouvel ennemi des caféiers en Nouvelle-Calédonie. Note de M. J. Gallaud.

Une nouvelle maladie encore inconnue en Nouvelle-Calédonie, mais dont on a déjà constaté l'existence au Mysore, le *Koleroga* ou *Candellillo* causée par le Pellicudaria Koleroga (Cooke) a fait son apparition dans cette colonie et pourrait avoir de graves conséquences. Le traitement à la bouillie cuprique paraît devoir donner de bons résultats pour combattre cette maladie qui peut faire de grands ravages si elle prenait du développement.

— Recherches statistiques sur l'évolution de la taille du lin. Note de Mlle Stefanowska et de M. Henri Chrétien.

— La calotte cervicale chez les Nauplius de l'*Artemia salina*. Note de M. Nicolas de Zograf.

— Sur un prétendu cas de reproduction par bourgeonnement chez les Annélydes Polychètes. Note de M. Ch. Gravier.

— Les sphéricles trophoplasmiques des Infusoires ciliés. Note de MM. J. Kunstler et Ch. Gineste.

— Recherche sur une prétendue ovulase des spermatozoïdes. Note de M. Antoine Pizon.

— Tonicité du liquide séminal et considérations générales sur la toxicité des produits génitaux. Note de M. Gustave Loisel.

— Sur l'influence des sels intimement liés aux matières diastasiques dans la protéolyse. Note de M. G. Malfitano.

Il semble résulter de cette note que le phénomène de la protéolyse est intimement lié à des modifications des rapports entre les matières organiques et les matières salines qui constituent les unités physiques des albuminoïdes et celles des diastases.

— Sur le rôle des sels dans l'activation du suc pancréatique. Spécificité du calcium. Note de M. C. Delezenne.

— Oxydation des substances organiques par le sulfate ferreux en présence d'extraits de tissus animaux Note de M. F. Battelli et de Mlle L. Stern.

— Emersion crétacée en Grèce. Note de M. Ph. Négris.

— Sur la structure géologique de la Cordillière cantabrique dans la province de Santander. Note de M. Pierre Termier.

— Sur les dépôts carbonifères et permiens de la feuille de Vico (Corse) et leurs rapports avec les éruptions orthophyriques et rhyolitiques. Note de M. Deprat.

— Le gisement de Vertébrés fossiles de Maragha (Perse). Note de M. de Mecquenem.

— Mesures de l'intensité du champ électrique terrestre et de l'ionisation de l'atmosphère pendant l'éclipse totale de soleil du 30 août 1905. Note de M. G. Le Cadet.

Séance du 4 décembre. — Contribution à l'étude de la répartition des mouches tsétsé dans l'Ouest africain français et dans l'Etat indépendant du Congo. Note de M. A. Laveran.

— Sur la déformation des quadriques. Note de M. C. Guichard.

— M. le Président du VIe Congrès international de chimie, qui se réunira à Rome, le 18 avril 1906, sous le haut patronage de S. M. le roi d'Italie, prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à ce Congrès.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le procès-verbal du Congrès de l'*Association internationale pour l'étude des régions polaires*, tenu à Mons en septembre 1905 et un projet d'une exploration systématique des régions polaires par M. Henryk Arctowsky, publié sous les auspices de l'Association ;

2° *Les progrès de l'Aviation depuis* 1891 *par le vol plané*, par F. Ferber.

— Sur la loi de Bode et les inclinaisons des équateurs planétaires sur l'écliptique. Note de M. E. Belot.

— Sur l'état intrinsèque de la couronne solaire pendant l'éclipse du 30 août 1905. Note de M. Charles Fabry.

— Inertie des électrons. Note de M. Marcel Brillouin.

— Sur certaines expériences relatives à l'ionisation de l'atmosphère, exécutée en Algérie à l'occasion de l'éclipse totale du 30 août 1905. Note de M. Charles Nordmann.

— Sur le diagramme d'équilibre des alliages fer-carbone. Note de M. Georges Charpy.

Il résulte de cette note que :

1° La solidification du mélange eutectique, cémentite, cristaux mixtes, se produit vers 1 150° et non vers 1 050, comme on l'a admis le plus souvent jusqu'ici ;

2° La solidification du mélange eutectique, graphite, cristaux mixtes, se produit à une température légèrement supérieure et qui ne doit différer de la précédente que de 10° à 15° ;

3° Suivant les conditions du refroidissement et, en particulier, suivant la vitesse, on obtient la solidification de l'un ou de l'autre de ces mélanges eutectiques, mais non les deux successivement.

— Action du silicium sur l'aluminium, puis son action sur l'aluminium impur, silicoaluminures. Note de M. Em. Vigouroux.

1° Le silicium et l'aluminium incapables de se combiner, à l'état pur, pour former des siliciures d'aluminium, s'unissent souvent, à la faveur d'impuretés apportant un troisième métal, pour donner naissance à des siliciures d'aluminium et du métal, autrement dit, silicoaluminure, corps définis cristallisés ; 2° la connaissance des cas de formation de ces composés amène à faire rejeter l'emploi de tout récipient argileux toutes les fois qu'il s'agit de la préparation d'éléments susceptibles de former le silicoaluminium et fait comprendre pourquoi des métaux tels que le vanadium, l'uranium, le titane, etc., n'avaient pu être isolés à l'état de pureté.

— Sur le décahydronaphtol-α et l'octohydrure de naphtaline A. Note de M. Henri Leroux.

On obtient le décahydronaphtol α par hydrogénation au-dessous de 200° du naphtol α, par la méthode de MM. Sabatier et Senderens. Ce naphtol fond à 62°. Chauffé en présence d'un déshydratant, il

donne de l'octohydrure de naphtaline A qui est un liquide incolore bouillant à 190-191° à la pression ordinaire de densité égale à 0,931 à 0° et 0,914 à 17°. Son indice de réfraction pour la raie D est à 17° 1.4993. Il fournit avec le brome un dibromure fusible à 145° et sublimable dès 120.

— Sur le victorium et la phosphorescence ultra-violette du gadolinium. Note de M. G. Urbain.

M. Crookes ayant examiné un échantillon de gadolinium fourni par M. Urbain constate que ce gadolinium présentait faiblement dans l'ultraviolet le spectre de phosphorescence qu'il considère comme caractéristique d'un élément nouveau auquel il a donné le nom de *Victorium*. Or, si le victorium est une impureté minime existant dans le gandolinium examiné il est à remarquer que le spectre de phosphorescence doit s'affaiblir ou disparaître en diluant de petites quantités de gadoline pure dans une quantité considérable de chaux. C'est l'inverse qui se produit. Il ne saurait donc être douteux que cette phosphorescenee se comporte comme l'absorption et le spectre de lignes du gadolinium. Il semble donc que le spectre qu'a observé M. Crookes ne caractérise aucun élément nouveau et que la substance qu'il nomme *victorium* ne soit qu'un complexe contenant du gasdolinium.

— Sur la prulaurasine, glucoside cyanhydrique cristallisé retiré de feuilles de laurier cerise. Note de M. H. Herissey.

Le glucoside que produit l'acide cyanhydrique dans le laurier cerise est un corps cristallin en fines aiguilles ; sa saveur est légèrement amère, il fond à 120-122°. Il est lévogyre. Il se dédouble sous l'influence de l'émulsine en acide cyanhydrique, en glucose *d* et aldéhyde benzoïque :

$$C^{14}H^{17}AzO^{6} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + HCAz + C^{6}H^{6}O$$

La prulaurasine diffère de l'amygdonitrile glucoside de Fischer et de la sambunigrine de Bourquelot et Danjou par ses solubilités, son point de fusion et son pouvoir rotatoir.

— Sur l'organe rétro-cérébral de certains Rotifères. Note de M. P. Marais de Beauchamps.

— Sur le prototropisme des larves de Homard. Note de M. G. Bohn.

— Sur la structure géologique des Pyrénées occidentales. Note de M. Pierre Termier.

— Sur l'orientation que prend un corps allongé pouvant rouler sur les fonds dans un courant liquide. Note de M. E Noel.

— Sur les fossiles dévoniens de l'Ahenet occidental recueillis par M. Noël Villatte. Note de M. Emile Haug.

— De l'influence des pluies estivales sur le débit des sources de plaines. Note de M. Houllier.

— Effets magnétiques de la foudre sur les roches volcaniques. Note de MM. Gaetano Platania et Giovanni Platania.



SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 2 novembre 1905.

Rapport de M. Alph. Wehrlin sur l'attribution du prix Gustave Schæffer à M. Jos. Dépierre. — Le rapporteur donne lecture de la note qu'il a faite sur cette question et concluant à l'attribution du prix Schæffer à M. Dépierre.

Le comité de chimie remercie M. A. Wehrlin d'avoir bien voulu se charger de ce travail, dont il approuve les conclusions à l'unanimité.

En conséquence, M. Joseph Dépierre sera désigné par le comité comme étant le candidat qu'il a choisi comme premier lauréat du prix Gustave Schæffer.

Série des indulines. Nouveau mode de formation. — Pli cacheté N° 815, du 4 avril 1895, par M. Gassmann. — Action d'un mélange d'aniline et de son chlorhydrate sur les nitronaphtylamines AzH^{2} (1) AzO^{2} (2) ou (4).

On chauffe à 130° deux parties aniline, et on y introduit une partie de base nitrée, soit ortho- ou paranaphtylamine, soit le mélange des deux ou leurs dérivés acétylés et une partie de chlorhydrate d'aniline. Monter à 180-190° et rester 6 heures à cette température. Après refroidissement, on ajoute 4 parties d'acide chlorhydrique à 28 % et autant d'eau. — Chauffer une heure à 80-100°, diluer avec 8 parties eau, filtrer, laver jusqu'à neutralité. Le produit insoluble est identique avec la phénylrosinduline de Fischer et Hepp.

— La paranitraniline, chauffée avec de l'aniline et son chlorhydrate à 180° fournissent, par une action plus ou moins prolongée, des indulines plus ou moins verdâtres.

— En chauffant 1 partie de paranitraniline avec 2 parties de paraphénylème-diamine et 1 partie acide chlorhydrique à 180-200° pendant 10 à 12 heures, il se dégage AzH^{3} et il reste une solution bleue. La matière colorante teint en violet le coton mordancé en tannate d'antimoine.

— La métaphénylène-diamine se comporte de même.

L'examen de ce pli est confié à M. Edmond Bourcart.

Indigotine, son dosage dans les indigos et les composés solubles de l'indigotine. Pli cacheté, N° 818, du 2 mai 1895, par M. Gust. Engel. — Ce procédé ayant été décrit au grand complet dans une note présentée par l'auteur au comité de chimie, le 8 mai 1895, le pli sera déposé aux archives.

Blanchiment de la laine. Pli cacheté N° 785, de MM. Thierry-Mieg et Cie, déposé le 17 juillet 1894. — Remplacement des jiggers par des clapots, suppression de l'emploi du savon :

1° Passage au clapot 30 minutes à 40° dans l'eau à laquelle on ajoute 2 kilogrammes de sel de Solvay par pièce.

2° Rincer 30 minutes dans de l'eau à 40°, 30 minutes au clapot.
3° Passer les pièces essorées dans un foulard monté avec du bisulfite de soude à 6° Bé maximum.
4° Vaporisage dans une caisse à vapeur munie de roulettes 3 à 4 minutes.
5° Rincer au clapot à l'eau froide.
6° Chlorer suivant besoin.
Pour la flanelle on répète une fois le dégraissage.
Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Binder.

Nouvelles matières colorantes se fixant sur mordants, par M. E. Ehrmann (Soc. des mat. col. de Saint-Denis). Pli cacheté N° 797, déposé par M. Poirrier, le 1er octobre 1894. — Condensation de certains quinone-oximes au moyen d'agents appropriés ou avec des amines aromatiques ou du phénol.

Exemple I

8 grammes dinitrosorésorcine,
30 grammes résorcine,
6 grammes chlorhydrique,

chauffer une heure au bain-marie. Couler dans 50 grammes eau, neutraliser et précipiter le sel de soude de la matière obtenue par le sel marin. La matière colorante ainsi obtenue donne des tons brun jaunâtre sur mordant de fer, d'alumine et de chrome.

Exemple II

7 grammes mononitrorésorcine,
10 grammes aniline,
100 grammes acide chlorhydrique,

chauffer une demi-heure au bain-marie, etc.

Exemple III

On fait bouillir la mono- et la dinitrosorésorcine avec de l'acide chlorhydrique sans addition de phénols ou d'amines. On obtient des couleurs qui semblent de la même classe que les précédentes mais moins riches. Ces couleurs teignent aussi la laine mordancée.

L'examen de ce pli est confié à M. Ch. Vaucher.

Phosphore, préparation par électrolyse. — Pli cacheté N° 802, du 20 novembre 1894, de MM. Auguste-E. Bonna et Alex. Leroyer. — Electrolyse de la poudre d'or calciné dissoute dans un fondant : cryolithe, borax, silicate de soude, etc.

Le comité prie M. Nœlting de rechercher s'il n'y a pas d'antériorité à ce procédé.

Porte-objet chauffable à l'électricité à température constante. Pli cacheté N° 804, du 27 novembre 1894, par M. Stœcklin. — Il n'est pas possible de donner dans le procès-verbal un aperçu du dispositif. Le comité renvoie ce pli à l'examen de M. Wild.

Impression sur laine avec addition de phénol. Pli cacheté N° 1411, du 10 août 1903. — M. Justin-Mueller a constaté que le chlorage de la laine rend la fibre perméable et apte à se mouiller, et en a conclu que l'addition d'un corps provoquant le mouillage de la laine communiquerait à cette dernière des propriétés analogues à celle du tissu chloré.

L'auteur emploie dans ce but et de préférence à d'autres corps, l'acide phénique, 30 grammes par litre de couleur d'impression.

Le résultat est supérieur sur tissu acidé en acide sulfurique. On n'observe pas de coulage au lavage.

Le résultat n'est pas aussi complet que sur tissu chloré et la couleur reste moins pleine, mais l'action de l'acide phénique est manifeste.

Le comité renvoi ce pli à l'examen de M. Grosheintz.

Soie. — Charge pour couleurs solides. Pli cacheté N° 1377, du 3 février 1903. — M. O. Meister remarque que la soie, chargée au silicophosphate d'étain, perd à la lumière son toucher soyeux et se couvre souvent de taches rosées. Ses propriétés réapparaissent après un acidage en acide fluorhydrique. L'auteur est arrivé à charger la soie, jusqu'à 100 et 110 $^0/_0$, avec un mélange qui se montre exempt de cet inconvénient, et qui est composé de sulfocyanate d'alumine, borax, glycérine et tanin.

L'examen de ce pli est confié à M. Grandmougin.

Enlevage sur grenat de naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde en milieu neutre. Pli cacheté N° 1543, du 20 juin 1905, par la Société Emile Zundel, à Moscou, au nom de MM. Léon Baumann, G. Thesmar et A. Hug.

Le procédé, décrit dans le pli cacheté du 4 avril 1905 (comité de chimie, séance du 12 juillet), ne permet pas l'exécution parfaite des finesses sur calicot, probablement à cause de l'alcalinité de la couleur d'enlevage.

On obtient de bons résultats, en milieu neutre, avec le sulfoxylate de soude-formaldéhyde + sel de fer + nitrite de soude. L'effet est encore meilleur quand on ajoute du citrate de soude et du ricinate de soude.

On peut imprimer avec le même succès la couleur d'enlevage, exempte de nitrite, sur tissu préparé en nitrite.

L'examen de ce pli est remis à M. Schmid.

Enlevages blanc et multicolores à l'hydrosulfite de soude. Pli cacheté N° 1495, du 23 septembre 1904, par la Société Emile Zundel, à Moscou, au nom de MM. Lucien Baumann et Joseph Frossard.

Ce pli fait suite au pli du 2 janvier 1904 (comité de chimie, séance du 9 novembre 1904).

Une couleur d'enlevage d'une préparation moins délicate et d'impression plus facile est obtenue avec :

200 grammes glycérine pure,
100 grammes eau,
200 grammes soude caustique sèche en poudre,
500 grammes hydrosulfite de soude exprimé,
100 grammes eau de gomme épaisse.

Pour enlevages colorés, on emploie le rose de cyanosine soluble à l'alcool, les jaunes de flavanthrène, de thioflavine S, de chromine G ; comme bleus, la phénocyanine, la chromocyanine, le violet moderne, etc., l'indanthrène en certains cas, l'indigo.

L'examen de ce pli est remis à M. Schmid.

Noir diphényle sur β-naphtolate de sodium. Pli cacheté N° 1539, par M. Marius Richard, du 29 mai 1905. — Rapport de M. Th. Stricker. — Le rapporteur, ayant vérifié les résultats annoncés par l'auteur, propose la publication du pli cacheté suivi de son rapport. — Adopté.

Bistre de paraphénylène diamine et *Enlevages sur fond bistre de paraphénylène-diamine*, par M. Schmid.

M. Henri Schmid présente un travail sur un nouveau brun ou bistre obtenu et engendré sur la fibre par oxydation instantanée de la paraphénylène-diamine.

Ce brun se prête à l'impression directe comme à l'article réserve, genre Prud'homme.

Cependant, l'analogie entre le noir vapeur au ferrocyanure d'aniline de M. Prud'homme et le nouveau brun vapeur est restreinte.

Le ferrocyanure de paraphénylène-diamine étant insoluble ou difficilement soluble, son concours dans le but d'empêcher l'oxydation prématurée de la base est exclu.

Pour composer des bains d'une stabilité suffisante pour le travail industriel, M Henri Schmid est parti de la base *libre*, de la paraphénylène-diamine cristallisée, qu'il a mise en présence de sel ammoniac. Au vaporisage, il se forme par simple décomposition du chlorhydrate de paraphénylène-diamine, capable de réagir sur le chlorate alcalin et le vanadate d'ammoniaque. L'oxydation complète s'effectue en quelques minutes dans le petit Mather-Platt et il en résulte un brun intense qui ne décharge pas au lavage et au savonnage.

Pendant le séchage des pièces plaquées en bain pour brun, il se forme un produit d'oxydation intermédiaire qui teint la fibre en gris violacé ou vert (semblable à l'éméraldine). Ce phénomène n'est pas à redouter. Il suffit d'imprimer un enlevage blanc à base de sulfite, bisulfite ou hydrosulfite-formaldéhyde, pour voir disparaître cette teinte et, après le passage en Mather-Platt, on obtient un blanc irréprochable, en même temps que le fond est développé dans toute son intensité, ne nécessitant aucun chromatage ni traitement subséquent

Pour réaliser des effets multicolores, on imprime sur les pièces mattées et séchées à la Hot-flue des couleurs enlevages à base de colorants basiques, semblables à celles utilisées sur fonds azoïques (d'après le procédé Zundel ou Jeanmaire). Rien ne s'oppose à l'emploi de couleurs plastiques à l'albumine additionnées de certains réducteurs, tels que sulfites, hydrosulfites stables, etc.

Le nouveau brun permet donc la reproduction pratique et rapide des mêmes effets d'enluminage que le noir Prud'homme.

L'impression de ce travail est votée.

Sulfo-acétate d'alumine solide. — M. E. de Hæn, fabrique de produits chimiques, à Hanovre, adresse à la Société industrielle un échantillon de son nouveau produit, le sulfo-acétate d'alumine cristallisé.

Le comité prie M. Nœlting d'analyser ce produit, et M Alliston de l'examiner au point de vue de son application dans la teinture et l'impression.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 27 octobre 1905.

Le noir d'aniline. — M. O. Piequet poursuit la lecture de sa précieuse traduction de l'ouvrage de Nœlting. De nombreux passages donnent lieu à un intéressant échange de vues entre les membres du Comité ; les réserves à l'oxyde de zinc notamment sont matière à d'utiles observations de la part de MM. R. Kœchlin et O. Piequet.

Note de M G.-A. Le Roy. — M G.-A. Le Roy donne lecture d'une note fort curieuse sur un procédé défensif contre la pourriture de l'entoilage des pneumatiques. Le Comité demande la lecture de cette note en assemblée générale ainsi qu'un tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 770 FÉVRIER Année 1906

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES CALORIMÉTRIQUES

Par M. **Julius Thomsen** (1).

I. — Description de la méthode.

Très peu de corps organiques se laissent préparer à partir de leurs éléments, de sorte que l'on ne peut se servir de la formation directe de la combinaison pour une mesure quantitative de la chaleur de formation. Ce n'est aussi que dans quelques cas que l'on est en état d'arriver à une préparation indirecte utilisable calorimétriquement. Plus fréquemment on a la latitude d'utiliser la décomposition des corps par voie sèche, quand la chaleur de formation des composés qui prennent naissance est connue, pour le calcul de la chaleur de formation de la combinaison détruite en partant de l'effet thermique dû à la décomposition ; ainsi, par exemple, il est possible d'obtenir la chaleur de formation du zinc-méthyle, du chlorure d'acétyle, du chloral, etc., quand celle du méthane, de l'acide acétique, du chloroforme et de l'acide formique est déjà connue. On peut aussi recourir avec succès à la neutralisation des acides, des alcaloïdes et des amines, ainsi qu'aux procédés analogues appartenant à la voie humide pour les recherches calorimétriques, mais les valeurs fondamentales comme la chaleur de formation des carbures d'hydrogène, des alcools, des acides, des amines, des nitriles, etc., ne se laissent point déterminer au moyen de la formation directe ou indirecte de ces corps. Pour obtenir ces nombres, il n'y a pas d'autre moyen que la combustion, c'est-à-dire la transformation de ces combinaisons, par complète oxydation, en composés plus simples, tels que l'anhydride carbonique, l'eau, l'azote, l'acide chlorhydrique, etc. Ce mode opératoire est analogue à celui que l'on suit pour la détermination de la composition élémentaire des corps organiques. Dans l'analyse élémentaire le corps organique est oxydé par de l'oxygène libre ou combiné et des poids du corps et des produits formés, comme l'anhydride carbonique et l'eau, on calcule la teneur du corps en carbone, hydrogène et oxygène, seulement la chaleur de combustion du corps laisse de côté l'analyse élémentaire. Dans l'analyse calorimétrique, au contraire, c'est la chaleur de combustion qui est le but principal ; la composition du corps est déjà connue et du poids du corps brûlé (déterminé directement ou déduit du poids d'anhydride carbonique produit), de la chaleur de combustion observée et de la chaleur de formation des produits formés, comme l'anhydride carbonique et l'eau, on tire la valeur de la chaleur de combustion du corps brûlé. Si la formule moléculaire du corps brûlé est $C^aH^{2b}O^c$, la chaleur de formation correspond à (C^a, H^{2b}, O^c).

Pour la chaleur de combustion j'emploierai une abréviation écrivant :

$$f(C^aH^{2b}O^c) \quad \text{pour} \quad (C^aH^{2b}O^c, O^{2a+b-c})$$

On a alors l'équation :

$$C^a, H^{2b}, O^c) + fC^aH^{2b}O^c = a(C, O^2) + b(H^2, O)$$

Des éléments a atomes de carbone, $2b$ atomes d'hydrogène et c atomes d'oxygène, il se

(1) Nous publions la traduction de cet extrait de l'ouvrage de Jul. Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen*, IV, 1886) pour nos lecteurs qui nous l'ont demandé, afin qu'ils puissent suivre les communications récentes du créateur de la Thermochimie. Cette traduction nous permettra en outre d'y renvoyer le lecteur quand nous ferons l'historique de la Thermochimie comme nous avons fait celle de la Synthèse de l'alcool. Nous montrerons encore ici M. Marcelin Berthelot en bien vilaine posture.

N. D. L. R.

forme d'un côté $C^aH^{2b}O^c$ qui est oxydé par le reste de l'oxygène en *a* molécules d'anhydride carbonique et *b* molécules d'eau (voir la partie gauche de l'équation), de l'autre côté les *a* atomes de carbone et les $2b$ atomes d'hydrogène au moyen des $2a + b$ atomes d'oxygène passent à l'état de *a* molécules d'anhydride carbonique et de *b* molécules d'eau, par oxydation (côté droit de l'équation).

La quantité de chaleur totale doit être la même dans les deux cas, puisque ce sont les mêmes produits qui se forment aux dépens des mêmes éléments, par suite, la chaleur de formation de la combinaison est :

$$(C^a, H^{2b}, O^c) = a(C, O^2) + b(H^2, O) - f.\ C^aH^{2b}O^c$$

La chaleur de combustion des corps organiques ne présente en elle-même, en dehors de son emploi technique, qu'un faible intérêt, car c'est la somme de l'effet thermique de plusieurs phénomènes et elle ne donne aucun aperçu direct sur la nature des corps. On peut bien, il est vrai, apercevoir certaines relations entre les chaleurs de combustion et d'autres propriétés des corps, mais celles-ci n'ont pas de valeur particulière parce que la chaleur de combustion des composants du corps exerce la plus grande influence sur celle du corps, tandis que le contingent caractéristique pour chaque corps (c'est-à-dire la chaleur de formation tantôt positive, tantôt négative) est relativement moindre et souvent dans les comparaisons dont nous venons de parler, avec les autres propriétés des corps, ne se manifeste pas d'une manière suffisamment explicite.

En attendant, la donnée de la chaleur de combustion des corps est le résultat fondamental de l'expérience thermochimique et de celui-ci, à l'aide d'autres valeurs comme la chaleur de combustion de ses éléments, la capacité calorifique, la chaleur latente du corps et de ses constituants, etc., on calcule la chaleur de formation. Comme on le comprend, on trouvera pour cette dernière des valeurs inégalement grandes suivant que l'on utilisera celles-ci ou celles-là de ces valeurs pour le calcul de la chaleur de formation ; pour cela la donnée fournie par la détermination expérimentale de la chaleur de combustion doit être constamment accessible, car avec cela divers expérimentateurs peuvent déterminer, au moyen de cette valeur fondamentale, la chaleur de formation elle-même en se servant de ces données auxiliaires qu'ils considèrent comme les plus exacts.

La chaleur de formation d'un corps est différente, cela va de soi, suivant qu'elle est donnée pour le corps à l'état solide, liquide ou gazeux ; il est donc à désirer que l'on puisse comparer les chaleurs de formation des différents corps sous le même état physique. Ce qui paraît le meilleur pour une semblable comparaison, c'est le choix de l'état de gaz ou de vapeur, parce que celui-ci, en vertu de l'acceptation générale, présente les différences les plus faibles dans l'état physique des corps. *Aussi j'ai établi mes recherches en partant de corps organiques volatilisés et dans toutes les expériences j'ai mesuré directement la chaleur de combustion des corps à l'état de gaz ou de vapeur.*

Avec le nombre colossal des combinaisons organiques actuellement connues, on devait nécessairement se trouver dans de très étroites limites pour les recherches expérimentales si l'on ne voulait que celles-ci se présentassent comme une agglomération éparse de déterminations isolées. Il était donc plus approprié d'étudier un petit nombre de groupes principaux aussi complètement que possible, et de tirer de ces essais des conclusions suffisamment fondées plutôt que d'entreprendre légèrement des recherches sur des réactions et des corps trop différents.

Le choix des corps à étudier amenait à se poser les questions suivantes : d'abord le corps pouvait-il être obtenu aussi pur que possible ? puis celui-ci était-il gazeux ou possédait-il un point d'ébullition pas trop élevé ? enfin le corps appartenait-il à un groupe ayant une importance théorique ? Mes recherches embrassent environ 120 combinaisons organiques appartenant aux groupes suivants : *hydrocarbures ; composés chlorés, bromés et iodés ; alcools ; acides ; aldéhydes ; cétones ; oxydes des radicaux alcooliques ; composés sulfurés ; éthers acides ; amines ; composés nitrés et corps ayant avec eux une relation.*

Ordinairement j'ai étudié le premier terme de chaque série et, quand cela était possible, des corps homologues. Le nombre des atomes de carbone dans la molécule s'élève rarement, dans les corps étudiés, au delà de 6 ; il s'élève pourtant, dans les composés aromatiques, dont le premier terme en renferme 6, jusqu'à 9. Cette limitation est motivée par ce fait que la chaleur de combustion des combinaisons renfermant de nombreux atomes de carbone est considérable et qu'elle provient toujours avec la même précision centésimale des expériences de combustion ; l'indécision numérique de la chaleur de combustion variera donc avec le nombre des atomes de carbone et dans le calcul de la chaleur de formation, en partant de la chaleur de combustion, la première subira l'influence de l'erreur numérique totale de la dernière.

Comme la chaleur de combustion, pour une série de corps homologues, augmente pour chaque atome nouveau de carbone d'environ 25 fois autant que la chaleur de formation, l'erreur numérique de la chaleur de formation calculée variera donc très fortement avec la quantité de carbone de la molécule. Avec une teneur de 8 atomes de carbone dans la molécule, la chaleur de com-

bustion dépasse un million d'unités et l'erreur possible de 1/4 % dans celle-ci amènera une variation dans la chaleur de formation de près de plusieurs milliers d'unités. La méthode de combustion n'est donc pas apte à la détermination de la chaleur de combustion des corps ayant un grand nombre d'atomes de carbone dans la molécule et, actuellement, aucune méthode n'est connue pour atteindre un tel but, mais pour les premiers termes de chaque série elle est à préférer, car elle s'opère facilement et intégralement en ne donnant que des produits connus, comme de l'eau, de l'anhydride carbonique, etc.

Mes recherches s'effectueront donc seulement sur des composés organiques gazeux et leur chaleur de formation sera donc presque exclusivement déduite de leur chaleur de combustion.

II. — Description des appareils employés.

1. Obtention d'une combustion régulière

Les appareils employés pour ces recherches ne dépendent que peu de la nature du corps dont les chaleurs de combustion doivent être mesurées. La méthode est réduite à la plus grande simplicité, *quand le corps à étudier est gazeux*; dans ce cas, celui-ci est pris à l'état sec dans un gazomètre à mercure et conduit avec une vitesse réglée dans le calorimètre, où il est brûlé dans l'oxygène.

Si le gaz a une forte teneur en carbone et brûle avec une flamme fuligineuse, on a soin de l'étendre d'air dans un gazomètre et, suivant les circonstances, on se sert d'azote ou d'air atmosphérique, ou d'air que l'on mélange à l'oxygène, de telle sorte que la quantité d'oxygène introduite dans le gaz mélangé d'air atteigne 40 à 50 % du volume.

De cette manière, on obtient ainsi un mélange avec l'air qui brûle complètement dans l'oxygène du calorimètre, sans production de suie ou dépôt de graphite à l'orifice du brûleur.

L'oxygène employé pour la combustion provient d'un réservoir sec et est conduit avec une vitesse réglée et constante dans le calorimètre où la combustion s'opère sous la pression atmosphérique dont toutes les variations sont éliminées par des dispositions appropriées (voir plus loin).

Les gaz sortant du calorimètre renferment des produits différents suivant la composition du corps brûlé ; quand celui-ci ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, il n'y a parmi eux que de l'anhydride carbonique et de l'eau avec de l'oxygène. L'apport des gaz dans le calorimètre est réglé de telle sorte que la moitié environ de la quantité totale d'oxygène se retrouve en excès à la sortie du calorimètre.

Dans presque toutes les combustions, il se produit une petite quantité d'acide azotique aux dépens de l'azote de l'air contenu au début de l'expérience ou de l'air mélangé au gaz. Sa quantité est bien plus importante quand le corps à brûler est lui-même azoté, comme, par exemple, les amines et les nitriles ; elle est encore plus grande quand l'azote est lui-même à l'état de composé oxygéné dans le corps, comme dans les corps nitrosés, les nitrites et les nitrates des radicaux alcooliques. Dans ce dernier cas, il faut en tenir compte tout particulièrement, mais autrement la quantité d'oxyde azoté formé, qui s'unit avec l'eau et l'oxygène pour former de l'acide azotique et se condense dans l'eau, est trop minime pour modifier la chaleur de combustion totale d'une manière sensible.

Les gaz qui se dégagent sont continuellement envoyés dans un tube en U contenant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, par ce moyen les dernières portions d'oxyde d'azote sont retenues avant que les gaz n'arrivent dans les appareils destinés à l'absorption de l'anhydride carbonique formé.

Je me suis assuré, par des expériences spéciales, que la combustion est aussi complète que possible dans mes conditions expérimentales et que la quantité de produits secondaires, tels que l'oxyde de carbone, quand ceux-ci peuvent prendre naissance, est si minime qu'il n'y a pas lieu de chercher à la mesurer pour tenir compte de leur influence dans le calcul de la chaleur de combustion. Du reste, les appareils nécessaires pour une pareille recherche viendraient compliquer considérablement le travail et l'on ne pourrait arriver qu'à une correction très incertaine, en tout cas tombant dans les limites des erreurs d'observation, aux dépens de la précision de la mesure calorimétrique. J'ai donc considéré, dans chaque expérience, la combustion comme complète et calculé les phénomènes thermiques en partant de cette supposition.

La combustion absolument régulière est obtenue en éliminant toutes les variations de la pression atmosphérique pendant la durée de l'expérience, ce que l'on obtient facilement par le dispositif suivant. Les gaz envoyés dans le calorimètre, oxygène et corps à brûler, s'écoulent tous deux jusqu'au calorimètre avec une vitesse constante qui, une fois réglée avant l'expérience, ne varie plus. Un peu avant l'entrée du calorimètre, les gaz traversent une région étranglée des tubes abducteurs : ceci amène une différence suffisante entre la pression du gaz à l'extérieur et à l'intérieur de l'espace où s'effectue la combustion, de telle sorte qu'un arrêt ou un retour du courant gazeux devient impossible et que la vibration de ce courant est annulée. Les produits de

la combustion sortant du calorimètre doivent traverser pareillement une portion fortement rétrécie de la conduite avant d'arriver aux récipients d'absorption ; on se sert d'un laveur de Liebig à potasse, pour l'absorption de 2 à 4 grammes d'anhydride carbonique provenant de la combustion ; l'emploi de cet appareil amène de continuelles oscillations de la pression de l'air.

On élimine complètement ces dernières; lorsque le gaz traverse un nouvel étranglement très prononcé dans le tube avant d'arriver à l'appareil renfermant de la potasse. Entre cet étranglement et celui dont nous avons parlé d'abord, se trouvent les tubes en U destinés à l'absorption de l'oxyde d'azote et de la vapeur d'eau ; l'intérieur de ces tubes forme comme une sorte de réservoir, au moyen duquel *les oscillations du courant d'air sont égalisées de telle sorte qu'un manomètre à eau branché sur la conduite venant du récipient où s'effectue la combustion ne laisse voir aucune variation dans la pression de l'air de cette enceinte.*

Les gaz sortis des appareils d'absorption gagnent un aspirateur à pression constante, réglé avec soin, et de manière à ce que le manomètre à eau branché sur la conduite indique une dépression constante d'un centimètre environ. La combustion s'effectue donc tout à fait dans les mêmes conditions que si l'on opérait dans une atmosphère libre, riche en oxygène.

Quand le corps à brûler n'est pas gazeux, on a recours au brûleur universel dans lequel il est consumé à l'état de vapeur. Avec un corps à point d'ébullition élevé, renfermant 2 ou 3 atomes de carbone et un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule, on peut opérer au point d'ébullition. Au contraire, si le corps a un point d'ébullition élevé, ou bien s'il est riche en carbone, on le dilue dans l'air pendant qu'on laisse arriver l'air au-dessus de la mèche du brûleur universel ; par ce moyen, la température s'abaisse et la vapeur est amenée au calorimètre à une température inférieure au point d'ébullition. Dans ce gaz, pour avoir une combustion tranquille, il est nécessaire d'opérer aussi un étranglement sur la conduite et de rétrécir le tube de platine qui forme l'orifice de combustion. Pour tout le reste, la combustion est conduite comme dans le cas d'un gaz ; on a soin seulement de régler, un peu avant le commencement de l'expérience, la flamme du brûleur, de manière à ce qu'elle ne souffre aucune modification.

2. Calorimètre

Auparavant, j'avais déjà employé dans mes expériences un calorimètre qui, pour les recherches sur la chaleur de combustion, a reçu la forme que montre la figure ci-contre. L'intérieur est tout en platine et comprend une chambre de combustion *a*, de 200 centimètres cubes de capacité, qu'entoure un tube *cc*, qui serpente autour, dont la longueur est de 1,8 m. et le diamètre de 5 millimètres ; c'est par ce dernier que les gaz s'en vont du calorimètre dans l'appareil d'absorption. La chambre de combustion possède une ouverture inférieure formée par un tube conique en platine et qui sert à maintenir l'appareil de platine dans le calorimètre, dans lequel il est fixé d'une manière hermétique sur ce tube conique *g*, soudé sur le fond du récipient calorimétrique. L'ouverture *g* reçoit le brûleur universel, que nous décrivons plus loin, relié avec les tubes amenant l'oxygène et le corps dont on doit effectuer la combustion.

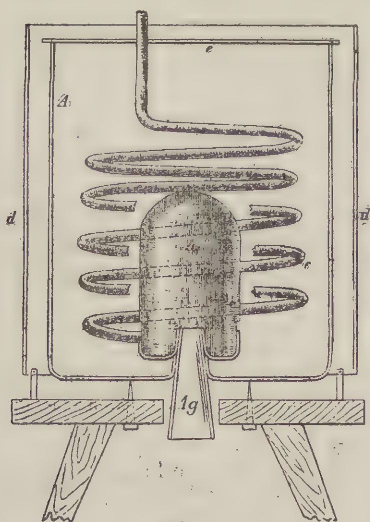


Fig. 1

Le récipient calorimétrique A a une contenance d'environ 3 litres (pour quelques expériences antérieures, j'ai fait usage aussi d'un semblable appareil de 2 litres de capacité). Ce récipient est en laiton et repose sur trois pointes fixées sur un trépied formant support. Celui-ci est tout à fait libre ainsi ; on le recouvre, à la partie supérieure, d'une plaque d'ébonite *e*. Comme la température du local où j'opère a reçu dans ce but des dispositions permettant, pendant plusieurs heures, de ne pas avoir de variations de plus d'un dixième de degré, *il n'est pas nécessaire de recourir à un système d'enveloppes extérieures.* Le calorimètre est libre dans l'air et il est simplement protégé par un cylindre *d* en ébonite, ouvert à ses deux extrémités, du rayonnement calorifique de l'expérimentateur. Cet écran repose sur trois pointes ; ainsi il ne peut pas autour du calorimètre empêcher le mouvement d'air libre.

L'eau du calorimètre est continuellement maintenue en mouvement par un agitateur annulaire glissant entre les parois de la chambre de combustion et le tube en serpentin ; ce mouvement est entretenu par une petite machine électro-magnétique figurée sur la planche.

La plaque d'ébonite recouvrant le calorimètre est munie de quatre ouvertures : l'une sert à maintenir le thermomètre, par la seconde passe le serpentin et les deux autres permettent le passage de deux fils métalliques fins conduisant l'agitateur annulaire.

3. Récipient pour l'oxygène

L'oxygène nécessaire à la combustion est amené au calorimètre de l'appareil représenté sur la figure 5 Celui-ci est disposé de telle sorte que l'oxygène arrive au calorimètre avec une vitesse régulière, indépendante de la variation du niveau de l'eau dans le récipient B et dans le réservoir d'eau A. La vitesse est déterminée par la position du réservoir A ; celui-ci est donc placé à la hauteur nécessaire pour avoir le courant d'oxygène exigé. Une fois établie pour une série déterminée d'expériences, dans le même temps, le gazomètre donnera toujours la même quantité d'oxygène. La manœuvre de ce gazomètre a été établie de telle sorte que, soit qu'il se vide ou qu'il s'agisse de le remplir de gaz, il n'est pas nécessaire de le changer de place.

L'oxygène, préparé au moyen de chlorate de potassium, est purifié avant son entrée dans le gazomètre avec une solution concentrée de potasse. A la sortie, il est séché avant son arrivée au calorimètre. Comme on l'a déjà indiqué, l'oxygène est forcé, en traversant les tubes allant au calorimètre, de passer en un point voisin de ce dernier, de traverser un tube capillaire ou du coton pressé dans un tube, afin de remédier aux variations de pression du courant gazeux.

4. Récipient pour les gaz a bruler

Tandis que le récipient pour l'oxygène est rempli avec de l'eau, on se sert d'un appareil garni de mercure pour la prise du gaz à brûler ; ce récipient est représenté sur la figure 5 et désigné par C et D. Il comprend deux récipients C et D ; C renferme le gaz à étudier que l'on déplace au moyen du mercure contenu dans D. La contenance de C est d'environ 3 litres, celle de D, par contre, n'est que de 1 litre, parce que l'on ne se sert que rarement de plus d'un litre dans chaque expérience. Le rôle de l'appareil est maintenant de faire venir le gaz de C avec une vitesse invariable pendant la durée d'une expérience et, de plus, de permettre pour différents gaz d'avoir la vitesse déterminée.

L'écoulement constant est obtenu en disposant le récipient D comme un flacon de Mariotte. L'air nécessaire pour remplacer le mercure qui s'écoule arrive par le tube *b* qui débouche près du fond. Afin d'amoindrir le mouvement brutal du mercure causé par le passsge de l'air, on a pratiqué, au bas du tube d'abord, une ouverture latérale étroite, et en second lieu on a étiré très étroitement l'ouverture extérieure, de telle sorte que l'air ne peut entrer que lentement. Cette ouverture a été suffisamment rétrécie pour que, pendant l'écoulement du mercure, il ne se forme que de petites bulles d'air ; l'appareil fonctionne alors aussi facilement et aussi calmement que s'il était rempli avec de l'eau.

On peut modifier la vitesse d'écoulement en fixant au robinet de fer *c* des tubes de verre *d* de différents diamètres au moyen d'un bout de tube de caoutchouc que l'on choisit de manière à ce qu'il laisse écouler de 0,5 à 1 litre de mercure en dix minutes quand le tube *b* est adapté au récipient. On fait choix alors pour une expérience spéciale de ceux des tubes qui permettent l'écoulement de la quantité désirée de mercure.

Du vase D le mercure coule dans le tube ouvert à la partie supérieure qui est en communication avec le récipient C ; l'augmentation de pression se voit sur le manomètre à mercure *k*. Si maintenant les robinets *g* et *h* sont ouverts, le robinet *i* par contre étant fermé, l'air sort du vase par les premiers. Par l'interposition du robinet *h* on peut offrir au gaz une résistance telle qu'il se produise un excès de pression dans le récipient, par exemple 2 centimètres, qui reste invariable dans la suite, aussi longtemps que dure l'écoulement du mercure. On ferme alors en même temps le robinet en *c* et *g*, mais on laisse le robinet *h* sans modifier sa position ; l'appareil est alors préparé pour une expérience car, aussitôt que l'on ouvre en *c* et *g*, l'écoulement du gaz a lieu sous l'excès de pression indiqué plus haut.

Pour remplir de gaz le réservoir, on utilise les robinets *i* et *l* ; quand ils sont ouverts tous deux, le mercure s'écoule de A et le gaz pénètre par *i*.

5. Bruleur universel pour corps organiques volatils

Au moyen du brûleur universel pour corps organiques volatils, on arrive à brûler presque toutes les combinaisons dont le point d'ébullition n'est pas trop élevé en opérant au point d'ébullition ou à une température inférieure à ce point ; dans ce dernier cas, le corps est gazéifié à température convenable par un courant d'air. Comme on peut utiliser, pour entraîner la vapeur du corps, l'air pur ou de l'azote mêlé d'oxygène, ou bien encore de l'hydrogène, il est possible, à l'aide de ce brûleur universel, de brûler tantôt ces corps à flamme fuligineuse qui, dans leur combustion au sein de l'oxygène, viennent remplir de graphite l'orifice du brûleur, tantôt aussi des produits qui ne sont pas combustibles par eux-mêmes comme beaucoup de combinaisons halogénées, telles que les chlorures de carbone, chloroforme, etc., et d'arriver à une combustion complète, ce que l'on ne peut atteindre sans l'emploi du brûleur universel.

La figure ci-contre représente le brûleur universel à demi-grandeur. Le liquide à brûler se trouve dans le petit récipient *a* ; au moyen d'une mèche de coton purifié ou d'asbeste, le liquide monte dans le tube *b*, qui est la suite de *a*, et se trouve chauffé à cet endroit. Le tube *b* est entouré d'un tube plus large de verre *d*, et entre eux deux se trouve une spirale de fil de platine fin dont *c* et *f* sont les extrémités. En envoyant un courant électrique dans cette spirale, on amène la température de la mèche aussi haut qu'on le désire. On a entouré le tube *d* de papier pour le protéger d'un refroidissement trop grand. Quand la température d'ébullition est atteinte, il se forme de la vapeur avec une certaine vitesse, dépendant de l'intensité du courant qui amène la chaleur nécessaire pour la vaporisation. Tant que le courant garde son intensité, le dégagement de vapeur reste constant et la flamme conserve sa grandeur sans modification en *h*. Au moyen d'un régulateur dans le circuit, la flamme peut être amenée à la grandeur désirée, et celle-ci alors ne subit plus de variations pendant toute la durée de l'expérience. Pour empêcher la condensation de la vapeur sur le parcours de *b* en *h*, on a introduit un fil double d'argent dans le tube *h*, formé d'une feuille de platine ; par son contact avec la flamme, le tube *h* s'échauffe fortement et communique de la chaleur au fil d'argent, dans toute sa longueur de *h* en *b*, ce qui corrige le refroidissement de la vapeur, sans que, par suite de ce mouvement calorifique, il y ait une modification dans la quantité de chaleur apportée au calorimètre.

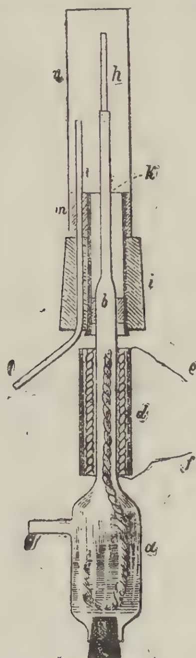


Fig. 3

Veut-on utiliser un courant de gaz pour volatiliser le corps à brûler, soit afin de donner à la vapeur une certaine densité pour la combustion, soit pour la rendre combustible par mélange avec l'hydrogène, on introduit le gaz par l'ouverture *g* du récipient inférieur. On règle d'un côté l'intensité du dégagement, de l'autre côté celle du courant électrique, jusqu'à ce que la flamme ait pris une grandeur convenable, brûle sans fumée et sans dépôt de graphite dans l'ouverture. Pour cela, le brûleur est placé dans un vase de verre ouvert par en dessous et relié avec un aspirateur, dans lequel la combustion s'effectuera dans les mêmes conditions que plus tard dans la chambre de combustion du calorimètre. Une fois réglé, il n'y a point de variations dans la combustion tant que le courant gazeux et le courant électrique conservent leur constance. La température de la vapeur sera naturellement inférieure au point d'ébullition du liquide, comme l'influence de cet abaissement est à considérer, je m'expliquerai là-dessus plus loin.

La fixation du brûleur universel dans le calorimètre se fait de la manière suivante. Dans le bouchon de caoutchouc *i*, qui ferme l'ouverture *g* du calorimètre, se trouve un court tube de verre *k* ; son diamètre intérieur est d'environ de 2 millimètres supérieur à celui du tube *b*, et entre les deux tubes il y a un anneau de caoutchouc qui les réunit en formant une fermeture étanche. L'espace d'air entre les tubes *k* et *b*, rempli avec de la laine de verre, forme en même temps un isolement pour la chaleur du tube *b*. L'extrémité du tube à combustion *h* est faite en tôle de platine et soudée dans le tube *b*.

Par l'ouverture du bouchon de caoutchouc *i*, en dehors du tube *k*, passe le tube *l* qui amène l'oxygène nécessaire pour la combustion dans la chambre de combustion. La partie supérieure de ce tube est entourée d'un tube plus large, fermé en haut, afin d'amener une répartition plus complète du courant d'oxygène.

A la suite du bouchon de caoutchouc se trouve un disque de liège *m*, d'un diamètre un peu plus faible, qui sert à maintenir un tube *n* de tôle de platine. Celui-ci entoure les deux tubes qui amènent l'oxygène et la vapeur à brûler ; il a pour but d'amener une utilisation plus complète de l'oxygène et, pour cela, on l'a rempli jusqu'à la partie inférieure de *h* avec du coton de verre. Le courant d'oxygène est réglé de manière à ce que les produits de la combustion s'écoulent en emmenant encore 50 % d'oxygène libre.

6. Appareils d'absorption

Comme les appareils absorbeurs doivent retenir, pour chaque expérience, 2 à 4 grammes d'anhydride carbonique pendant les 10 à 15 minutes que dure l'opération, il est nécessaire de se servir de récipients assez volumineux, car dans le même temps l'oxygène inutilisé, environ 2 litres, devra les traverser.

Quand le corps combustible ne contient pas de chlore, de brome, d'iode ou de soufre, les produits de la combustion traversent d'abord un ou deux tubes en U (sur la planche on les a figurés en 3) contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique ($SO^4H^2 + 2H^2O$) et d'acide chromique. Dans ceux-ci les oxydes d'azote, qui se produisent toujours en petite quantité, sont retenus. Avec un corps exempt d'azote, les oxydes d'azote qui se forment ne peuvent provenir que de l'azote mêlé à de l'oxygène, et leur quantité est toujours assez faible, mais si le corps ren-

ferme de l'azote la quantité de ces oxydes s'accroît. La majeure partie se condense avec la vapeur d'eau dans la chambre de combustion et l'on a à tenir compte de son influence dans le calcul de l'expérience.

Le courant gazeux, débarrassé des oxydes d'azote, passe dans un appareil dessiccateur qui comprend pareillement deux tubes en U (4 et 5 sur la planche) ; le premier renferme du chlorure de calcium et le second de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré.

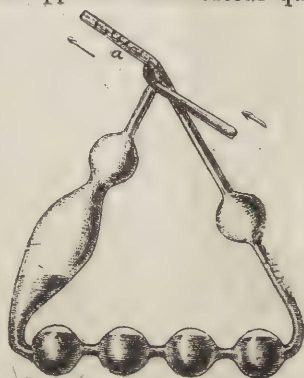


Fig. 3

La portion de l'appareil destinée à l'absorption de l'acide carbonique se compose d'un appareil à boules de Liebig, rempli d'une solution de potasse, et de deux tubes en U contenant de la potasse en morceaux (on les voit en 6, 7 et 8 sur la planche). L'appareil à boules est reproduit à part. Les quatre boules inférieures, également grosses, sont reliées par des tubes étroits, pour amener une absorption intensive ; en outre, on a ménagé une boule sur le tube d'arrivée et deux élargissements sur le tube de sortie. La contenance de chaque boule est d'environ 8 centimètres cubes. La solution de potasse que l'on emploie renferme 40 % d'hydrate et est obtenue en dissolvant dans 3 parties d'eau 2 parties de potasse solide. L'appareil est chargé de 50 grammes de cette solution et renferme donc la quantité de potasse nécessaire pour l'absorption de 7 à 8 grammes de gaz carbonique, c'est-à-dire 2 à 3 fois autant qu'il s'en produit dans chaque expérience. Pour chaque opération, on remplit à nouveau l'appareil avec de la lessive fraîche. Cette absorption énergique échauffe l'appareil et, par suite, l'air qui en sort est saturé de vapeur d'eau; afin d'éviter que cette humidité ne se dépose dans le tube *a*, on a disposé un rouleau de papier à filtre qui absorbe le liquide qui pourrait être entraîné.

L'air qui se dégage est ensuite séché avec de la potasse placée dans des tubes. La quantité d'eau que ces tubes doivent prendre varie avec la température de la solution de potasse dans l'appareil à boules et la quantité d'air qui passe pendant la durée de l'expérience et dans l'espace de 15 minutes qui suit l'arrêt de la combustion. L'augmentation de poids du premier tube oscille ordinairement entre 0,08 gr. et 0,15 gr. ; par contre, celle du deuxième tube, même quand il y a absorption de 3 à 4 grammes de gaz carbonique dans l'appareil à boules, n'est que de 0,002 gr. Cette faible augmentation de poids du second tube est une garantie de l'absorption complète. Pour arriver à une absorption aussi intense dans le premier tube à potasse, et pour la rendre employable dans un grand nombre d'expériences, sans avoir à renouveler le contenu, on remplit ainsi le premier tube à potasse. La branche de l'U, en relation directe avec l'appareil à boules, contient de *a* en *b*, de gros morceaux d'hydrate alcalin ; la partie inférieure du tube, de même que la plus grande partie de l'autre branche, de *b* en *c*, contient des grains de 2 millimètres de diamètre et enfin de *c* en *d* on a placé de la poudre de potasse à grains de 1 millimètre. La potasse, à la dimension nécessaire pour le remplissage des tubes, s'obtient en en pulvérisant une grande quantité et en séparant les différents grains avec deux tamis de fil de fer de largeur appropriée. L'air, traversant les tubes à potasse, dépose une grande quantité d'humidité sur la première couche d'hydrate de potasse ; si celle-ci n'était pas formée de gros grains, le tube serait bouché par l'absorption d'eau au bout de 2 ou 3 expériences, tandis que de gros morceaux ne prennent d'humidité que sur leur surface, sans se déliter, et ne coulent qu'après un usage répété. Il n'y a donc à renouveler le contenu du tube que lorsque les gros morceaux, se liquéfiant, rendent difficile le passage de l'air. La plus grande partie de la vapeur est absorbée à beaucoup près dans cette partie du tube, ce qui est visible du reste, car, dans le reste du tube, à part une petite couche située immédiatement au-dessous des gros morceaux, on ne constate aucune adhérence des grains les uns aux autres, de sorte que le reste du contenu se laisse agiter. Entre les différentes couches des tubes, on a placé un peu de coton, et au-dessus de la couche de potasse en poudre se trouve du coton pressé fortement pour filtrer l'air. Le contenu du second tube à potasse se compose de grains de 2 millimètres environ ; il est rarement renouvelé, car la quantité de vapeur d'eau absorbée dans 100 expériences n'est que de quelques décigrammes.

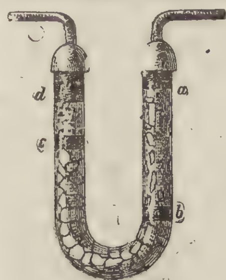


Fig. 4

Quand le corps contient d'autres constituants que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, par exemple, du brome, du chlore, de l'iode ou du soufre, on se sert indépendamment des appareils d'absorption que nous venons de citer, d'autres appareils dont la description sera faite ultérieurement.

7. Aspirateur

Les appareils absorbants que nous venons de décrire, ainsi que les étranglements dans la conduite, à l'effet d'éviter des variations de pression dans la pression de l'air qui sont causées par l'appareil d'absorption, présentent une certaine résistance et pour la contrebalancer, car avec cela la pression dans le calorimètre devient égale à celle de l'air extérieur, on fait usage d'un aspirateur.

Comme toutes les autres parties de l'appareil, l'aspirateur est disposé de manière à ce que l'on puisse produire facilement une légère différence de pression et la maintenir ensuite constante pendant la durée de l'expérience. On obtient ce résultat avec un flacon de Mariotte dont le tube d'écoulement puisse être modifié à volonté.

L'aspirateur est représenté sur la figure 5 en G. Dans un flacon d'environ 6 litres, débouche le tube *a*, amenant l'air, que l'on peut fermer avec un robinet et qui va jusqu'au pied du flacon. Dans l'ouverture latérale d'écoulement, fermée par un robinet *b*, est adapté un tube *c*, de 0,5 m. de long, vertical, entouré d'un tube *d*, fermé de telle sorte que l'eau, sortant du récipient, ne peut pas couler directement mais doit d'abord aller le long des parois de *d* jusqu'au bord, au delà duquel elle s'écoule. La véritable hauteur de pression de l'aspirateur dépend seulement de la différence verticale entre l'extrémité inférieure du tube *a* et l'ouverture de *d* ; cette dernière est contrebalancée par un poids et peut, par suite, être montée ou descendue facilement jusqu'à ce que l'on obtienne le niveau de pression désiré. Une comparaison du volume d'air enlevé par l'aspirateur avec celui sorti du gazomètre donne un moyen de contrôle pour voir si la combustion s'opère avec un continuel excès d'oxygène, ce qui est le cas lorsque la moitié environ de l'oxygène envoyé au calorimètre arrive inutilisé dans le calorimètre.

8. Description d'une expérience calorimétrique

La grande figure (*fig.* 5) annexée à ce mémoire montre l'appareil employé pour une expérience calorimétrique. On l'utilise de la manière suivante : AB est la partie de l'appareil destinée à fournir l'oxygène ; quand les robinets *a*, *b* et *c* sont ouverts et quand *d* est fermé, l'air s'écoule de B avec une vitesse constante. Le robinet *a*, à trois voies, est disposé de telle sorte que l'oxygène traverse les tubes 1 et 2 pour se dessécher, qui contiennent le premier de l'acide sulfurique et le second de l'hydrate de potasse. L'eau qui déplace l'oxygène coule de A au moyen d'un tube contenant un robinet *b* dans le récipient B, tandis que l'air atmosphérique pénètre par le robinet *c* dans le réservoir A. D'après les expériences précédentes, on connaît la vitesse avec laquelle l'oxygène s'écoule quand le récipient A est porté à une certaine hauteur ; il est possible, au moyen d'un support, de trouver la position pour laquelle il passe à la minute la quantité d'oxygène voulue pour l'expérience. Comme le tube conduisant l'oxygène au brûleur est étranglé au voisinage du tube (F, *a*), pour atténuer les variations de la pression atmosphérique, l'oxygène a toujours en B un excès de pression allant, suivant la hauteur de A, de 10 à 20 centimètres.

CD est le gazomètre à mercure pour la prise des gaz à étudier. Si les robinets *l*, *m* et *i* sont ouverts, les autres étant fermés, on peut remplir le récipient *c*, contenant précédemment du mercure, avec le gaz qu'il s'agit d'étudier, pur et sec, en se servant de l'ouverture *i*. Si le gaz renferme plus d'un atome de carbone, on l'étend avec de l'air atmosphérique sec et débarrassé de gaz carbonique ou d'air atmosphérique et d'oxygène ; par celà la combustion s'effectue sans dépôt de noir. Quand les robinets *l* et *i* sont fermés et que, par contre, *c*, *f*, *g*, *h*, *k* et *m* sont ouverts, le mercure coule avec une vitesse constante au moyen du tube *e* du vase D dans le réservoir C et chasse l'air de celui-ci par *g* et *h* jusqu'au brûleur. La vitesse du courant gazeux est déterminée par le tube *d* fixé au robinet *e*, et l'on choisit naturellement celui qui laisse passer un tel volume de mercure qu'il apporte au courant gazeux l'importance désirée. En tournant le robinet *h*, on présente au courant de gaz une résistance telle que l'excès de pression dans *c* corresponde à 2 à 3 centimètres de mercure que l'on observe sur le manomètre *k*. La vitesse du courant gazeux sortant n'est pas modifiée par cela, elle est seulement déterminée par la quantité de mercure sortant de D à la minute, mais le courant de gaz se trouve exempt de toute perturbation. Après l'installation de l'appareil, on ferme les robinets *c* et *g* et l'on obtient plus tard, en les ouvrant, un courant de gaz de la force précédemment déterminée, qui reste constant pendant la durée de l'expérience.

En F est le calorimètre avec le brûleur universel qui lui est fixé *a*, *b*, *c* ; *d* est le grand calorimètre de 3 litres, entouré circulairement avec l'écran d'ébonite *e* et recouvert d'une plaque de même matière. (Dans le dessin cet écran est supposé représenté en coupe). Dans le couvercle est fixé le thermomètre *g* ; un appareil semblable est suspendu à côté du calorimètre afin de donner la température de l'air ambiant. L'agitateur est fixé en *f* ; il reçoit un mouvement de haut en bas par l'intermédiaire d'une machine E électro-magnétique. Le gaz ou la vapeur à brûler, ainsi que l'oxygène nécessaire, entrent dans le calorimètre par le brûleur universel, tandis que les produits gazeux de la combustion s'écoulent par l'ouverture *i* de la spirale de platine du calorimètre pour aller aux appareils absorbants.

Quand le corps à brûler ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, le tube 3 renferme de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, 4, du chlorure de calcium et 5 de l'acide sulfurique concentré (ces trois tubes servent à retenir la vapeur d'eau et les oxydes d'azote), 6 est l'appareil à boules de Liebig renfermant de la solution alcaline à 40 °/₀, 7 et 8 sont deux tubes à hydrate de potasse solide. Enfin, les gaz vont dans l'aspirateur. Quand les robinets de celui-ci sont ouverts, l'air est aspiré des appareils d'absorption avec une pression et par suite avec une vitesse constante. Celle-ci peut être augmentée ou diminuée en abaissant ou élevant le tube *d* ; on donne alors à ce tube *d* une position telle que la pression dans le calorimètre, visible sur le manomètre à eau *n*, soit moindre d'environ 1 centimètre que celle de l'air extérieur.

Le corps à brûler est-il gazeux et renfermé dans le récipient C, on commence par faire choix d'un tube de sortie pour le vase D qui corresponde au volume de gaz à brûler dans une minute ; on règle ensuite le robinet *h*, jusqu'à ce que le gaz indique en C un excès de pression de 2 à 3 centimètres de mercure. On amène alors le réservoir A de l'appareil donnant l'oxygène à une hauteur qui donne la quantité d'oxygène correspondant à la flamme du gaz brûlant, c'est-à-dire le double de la quantité théorique. Lorsque les deux appareils sont une fois installés, ils ne changent plus ; il suffit d'une seule installation pour chaque série d'expériences.

S'il s'agit d'un corps à étudier qui n'est pas gazeux, on en remplit le récipient du brûleur universel ; la volatilisation s'opère au moyen de la chaleur fournie par le courant galvanique qui traverse la spirale du brûleur. Les fils de la spirale, représentés en *c* sur la figure, sont reliés avec un régulateur de sorte que l'on peut donner au courant la force que l'on veut. D'ordinaire on se sert de deux éléments Bunsen ; pour les corps à point d'ébullition élevé, trois de ces

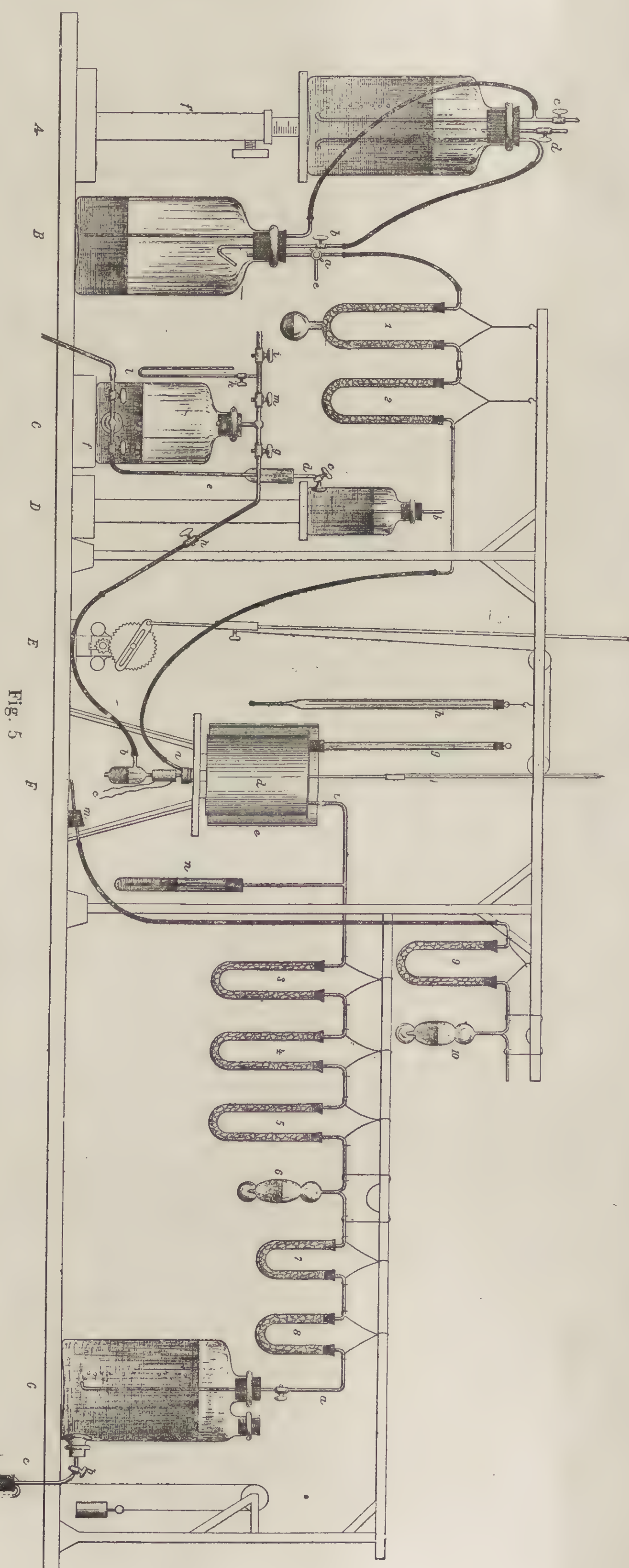


Fig. 5

éléments sont souvent nécessaires, tandis qu'un élément suffit quand le corps est très volatil. Habituellement la gazéification s'opère avec un courant d'air mélangé d'oxygène ; on se sert ou d'un gazomètre à mercure ou plus commodément d'un dispositif analogue à celui employé pour l'oxygène, mais dans tous les cas le courant d'air est amené par *b* dans le brûleur. On règle alors le courant galvanique et le courant d'air de manière à ce que la flamme du brûleur ait une grandeur proportionnée et soit pure ; quand l'appareil à oxygène est réglé d'après la flamme, tout est prêt pour pouvoir effectuer une combustion et la renouveler dans les mêmes circonstances sans nouveau réglage.

Une fois la quantité d'eau du calorimètre pesée, le calorimètre disposé, l'agitateur et le thermomètre mis en place et la communication avec les appareils d'absorption établie, on met en marche la machine électromagnétique afin d'obtenir une température uniforme de l'eau. L'ouverture inférieure du calorimètre destinée au passage du brûleur universel est fermée par un bouchon de caoutchouc, alors les robinets *a* et *b* de l'aspirateur sont ouverts, on produit ainsi une forte dépression (20 à 30 centimètres d'eau) dans tout le système, puis de nouveau fermés ; si la pression indiquée par le manomètre *n* ne varie pas, c'est que tous les raccords sont bien étanches.

Quand on opère avec un corps qui n'est pas gazeux, on ferme d'abord le courant électrique, afin d'échauffer le brûleur ; une ou deux minutes après on fait arriver le courant d'air devant le volatiliseur et la flamme se produit avec la dimension réglée auparavant.

Après ces préparatifs commence la mesure calorimétrique au coup d'une minute d'une montre à seconde ; on lit la température de l'air et du calorimètre, de même au bout de la deuxième ou de la troisième minute, de sorte que trois observations pour le calcul de la température du calorimètre aient été faites avant la fin de la quatrième minute, qui est le moment où la combustion dans le calorimètre doit commencer. On ne doit pas oublier de heurter le thermomètre avant chaque lecture, parce que sans cela on n'aurait pas de données exactes.

Au cours de ces quatre minutes, la combustion du corps à étudier s'est opérée avec l'intensité réglée auparavant ; on note le contenu des deux récipients B et C, on ouvre, au bout de la quatrième minute le robinet *a* de l'aspirateur et l'on place le brûleur universel dans l'ouverture du calorimètre qu'il ferme d'une façon étanche. On observe alors le manomètre *n*, qui donne la pression de l'air dans le calorimètre, et en élevant et abaissant le tube *d* de l'aspirateur, on règle la pression du calorimètre de manière à donner une dépression de 1 centimètre d'eau.

Tout demeure alors sans changement pendant la durée de la combustion dans le calorimètre, aussi bien l'afflux de l'oxygène et du gaz du récipient C que la vaporisation amenée par le courant galvanique dans le brûleur universel, aussi bien que l'écoulement de l'aspirateur.

La régularité complète de la combustion se reconnaît sur le manomètre, car chaque irrégularité dans la combustion se traduirait par un fort déplacement du niveau de l'eau. Ce dernier ne change pas et montre par là une pression régulière dans le calorimètre. S'il devait se produire, au cours de l'expérience, une faible variation de pression, ce qui pourrait être causé par une élévation régulière de température du calorimètre ou par une diminution de la résistance des appareils d'absorption, on ramènerait l'équilibre par un petit déplacement du tube *d* de l'aspirateur. Une observation de l'accroissement de température du calorimètre manifeste toujours une proportionnalité au temps.

Quand la température du calorimètre a atteint la hauteur désirée, la combustion est interrompue par la fermeture du robinet *g* du récipient C, le brûleur universel est éloigné du calorimètre et remplacé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre. Le tube est relié avec les appareils d'absorption 9 et 10, dont le tube 9 renferme de la potasse solide, et 10 une solution de potasse à 40 °/₀. L'aspirateur agissant continuellement enlève un courant d'air atmosphérique sec et exempt de gaz carbonique à travers le calorimètre et les appareils disposés en 9 et 10 pour l'absorption. On règle par *d* l'action de l'aspirateur, de telle manière que 160 centimètres cubes de gaz environ passent à la minute ; on laisse ensuite l'appareil, sans y toucher, pendant 15 minutes et pendant ce temps on lit la température toutes les trois minutes. Il va de soi que les robinets *a* et *b* du réservoir d'oxygène, ainsi que *c* du réservoir D sont fermés et que le courant galvanique est interrompu. Le courant gazeux est noté au moyen d'une échelle placée sur B et C ; il n'est besoin pour lui, du reste, que d'une mesure approximative.

Une fois les 15 minutes écoulées, l'expérience est terminée ; les différentes parties sont séparées les unes des autres et les appareils d'absorption 6, 7 et 8 pesés.

SUR LA THÉORIE DU PROCÉDÉ DES CHAMBRES DE PLOMB [1]

Par **M. le Dr F. Raschig** (Ludwigshafen-s/Rhin) [2]

III. — Oxydation de l'oxyde azotique.

La question de savoir si l'oxyde azotique AzO, lors de son oxydation par l'oxygène ou par l'air fournit directement AzO^2 ou s'il y a formation intermédiaire de Az^2O^3 n'est pas encore résolue. Contrairement à son opinion d'il y a quelques années, Lunge adopte la première hypothèse. Il a régulièrement réfuté les raisons que j'apportais en faveur de la seconde et cela, je dois le reconnaître, avec un succès tel que je suis forcé de convenir aujourd'hui qu'elles ne sont pas suffisamment probantes. En 1882 j'avais constaté qu'un mélange de 5 volumes d'air et 1 volume d'oxyde azotique recueilli immédiatement après son obtention dans de l'acide sulfurique concentré, fournissait un produit correspondant à formule Az^2O^3 [3]. Lunge [4] démontra qu'il n'était pas nécessaire que le gaz formé possède la même la composition, car un mélange de AzO et AzO^2 se dissout dans l'acide sulfurique en fournissant également Az^2O^3. Pour expliquer la façon dont se comporte le mélange de 5 volumes d'air et 1 volume AzO, on peut donc admettre qu'au moment où l'absorption se produit, il n'y a que la moitié de l'oxyde azotique qui est oxydée mais qu'elle l'est à l'état de AzO^2 et qu'elle se dissout en même temps que l'autre moitié pour donner Az^2O^3, donnant ainsi l'illusion que ce produit intermédiaire, l'anhydride azoteux, existe dans le mélange gazeux. Lunge pense que ce fait, dont j'admets la possibilité, est certain et il s'explique que l'oxydation est restée incomplète en supposant que le mélange des gaz a été incomplet. Il tire même de là des conclusions sur la lenteur avec laquelle deux courants gazeux se mélangent ; et, pour être certain de produire un mélange intime, il fait passer l'air et l'oxyde azotique dans un flacon d'un litre rempli de débris de verre. Effectivement, dans ces conditions, l'absorption du mélange gazeux par l'acide sulfurique montre qu'il s'est formé presqu'exclusivement du peroxyde d'azote AzO^2.

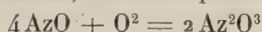
Pour expliquer ce résultat, j'ai fait observé [5] que le mélange gazeux, pendant le temps qu'il a mis à traverser le flacon d'un litre, a subi la seconde oxydation, c'est-à-dire la transformation d'Az^2O^3 en AzO^2. Dans ces conditions, on ne peut démontrer ni infirmer aucune des deux hypothèses en présence. Par suite, je préférai absorber le mélange gazeux par un autre réactif, la soude caustique étendue, admettant que dans ce cas AzO^2 est seul absorbé pour donner un mélange équimoléculaire d'acide azoteux et d'acide azotique et que AzO n'est pas fixé. Dans ce cas, s'il ne se forme que du nitrite, le mélange gazeux ne doit contenir que Az^2O^3 ; s'il se forme un mélange équimoléculaire de nitrite et de nitrate, on doit en conclure que l'on se trouve en présence d'un mélange d'oxyde azotique et de peroxyde d'azote. *L'expérience ayant montré qu'il y a formation presqu'exclusive de nitrite*, je crus pouvoir en conclure à la présence d'anhydride azoteux dans le mélange d'air et d'oxyde azotique, peu de temps après la mise en contact de ces gaz.

Mais depuis lors, Lunge [6] a fait valoir qu'un mélange de AzO et AzO^2 se dissout également dans la lessive de soude pour donner du nitrite. Ce mélange se comporterait toujours au point de vue chimique comme Az^2O^3. S'il en est ainsi, et nous verrons par la suite que Lunge a parfaitement raison sur ce point, il est absolument impossible de démontrer chimiquement que le premier produit d'oxydation de AzO est Az^2O^3 et que AzO^2 ne se forme qu'ultérieurement.

Mais, du reste, cette preuve est complètement inutile pour la justification de ma théorie du procédé des chambres de plomb. Car, si un mélange de AzO et AzO^2 se comporte toujours au point de vue chimique, comme Az^2O^3, il doit réagir avec l'acide sulfureux comme l'anhydride azoteux, ce qui suffit parfaitement à ma théorie. Cependant, il ne m'a pas semblé superflu de chercher à fournir cette preuve, car l'oxydation de l'oxyde azotique est un problème qui n'intéresse pas seulement le procédé des chambres. On peut aisément prévoir que, dans un temps relativement peu éloigné, les besoins mondiaux en salpêtre seront couverts par l'oxyde azotique obtenu en soumettant l'air aux décharges électriques. Et il est important de savoir si cet oxyde azotique ne peut fournir qu'un mélange d'azotate et d'azotite ou si l'on peut diriger son oxydation de façon à obtenir un azotite pur dont le prix est beaucoup plus élevé.

Si l'on tient compte de ce qui vient d'être dit, on voit que l'on ne doit chercher que des preuves d'ordre physique de la formation de l'anhydride azoteux lors de l'oxydation de l'oxyde azotique. On peut trouver une de ces preuves dans la détermniation de la densité du gaz qui prend naissance lorsque l'on met de l'oxyde azotique en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène ou, ce qui revient au même, dans la mesure du volume occupé par ce gaz.

Si la réaction s'effectue, comme je l'admets, suivant l'équation :



$$4\,AzO + O^2 = 2\,Az^2O^3$$

(1) Pour les deux premières parties, voyez *Monit. scientif.*, **1905**, p. 161 et 436. Conférence faite le 27 mai 1905 à Heildelberg devant l'Association des chimistes allemands (Groupe du Haut-Rhin) et la Société chimique d'Heildelberg.

(2) (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 1281.

(3) *Liebigs Ann.*, CCXLVIII, p. 135.

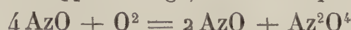
(4) *Berl. Berichte*, XXI, p. 3227.

(5) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 441.

(6) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 449.

la combinaison de 4 volumes d'oxyde azotique et d'un volume d'oxygène doit fournir 2 volumes du nouveau gaz Az^2O^3 en supposant que celui-ci continue d'exister jusqu'au moment où l'on peut faire la lecture. Il est évident que la lecture ne peut se faire aussitôt après que les gaz ont été mis en contact, car la réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur et par suite de la dilatation de ceux-ci. Pour que la température soit revenue à la normale, il faut attendre un quart d'heure, même lorsqu'on opère sur de petites quantités de gaz.

Si la réaction s'effectue, comme le suppose Lunge, suivant l'équation :

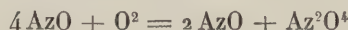


$$4AzO + O^2 = 2AzO + Az^2O^4$$

4 volumes d'oxyde azotique et 1 volume d'oxygène doivent fournir 3 volumes d'un mélange gazeux renfermant 2 volumes d'oxyde azotique et 1 volume de peroxyde d'azote. Comme ce dernier est partiellement dissocié, à la température ordinaire, en deux molécules AzO^2, le volume final doit être même un peu supérieur à 3 volumes.

Il est évident que l'expérience ne peut réussir qu'à la condition d'opérer avec des gaz parfaitement secs ; toute trace d'humidité présente entraînerait la formation d'acide azoteux et provoquerait une contraction notable. Pour éviter cette cause d'erreur, on a opéré comme il suit : dans un tube gradué de faible diamètre placé sur la cuve à mercure on a introduit 4 centimètres cubes d'oxyde azotique ; dans un tube semblable, on a recueilli 1 centimètre cube d'oxygène. Chacun de ces gaz a été ensuite desséché en le mettant en contact, pendant 24 heures, avec une pastille grosse comme un pois d'anhydride phosphorique. Au bout de ce temps, le contenu du tube à oxygène a été transvasé dans le tube renfermant l'oxyde azotique, sur le même mercure. Pour éviter toute perte pendant cette opération, ce dernier tube était élargi en entonnoir à sa partie inférieure. La combinaison des deux gaz s'effectue avec production de fumées brunes, dégagement de chaleur et augmentation de volume ; après refroidissement, le volume était un peu supérieur à 3 centimètres cubes ; il diminua encore pendant quelques heures mais cette diminution est évidemment due à la formation d'acide azoteux aux dépens de l'humidité fixée par les pastilles d'anhydride phosphorique. La preuve de ce fait nous a été fournie fortuitement au cours d'une expérience dans laquelle la pastille adhérant au verre au moment de l'augmentation de volume a été complètement recouverte par le mercure lors de la contraction. Dans ces conditions, la diminution ultérieure de volume ne s'est pas produite et celui-ci est resté légèrement supérieur à 3 centimètres cubes pendant plusieurs jours.

Remarquons que le volume observé correspond à l'oxydation effectuée comme l'admet Lunge suivant l'équation :



$$4AzO + O^2 = 2AzO + Az^2O^4$$

Nous avons ici, à ce qu'il semble, une nouvelle preuve que Az^2O^3, s'il s'est formé, n'est pas stable et qu'il se décompose rapidement en AzO et AzO^2 ou Az^2O^4.

Ramsay et Cundall sont parvenus au même résultat depuis longtemps et leurs expériences ont été confirmées ultérieurement par Lunge et Porschnew [1].

Les chimistes anglais ont mélangé AzO et AzO^2 *et constaté qu'il ne se manifeste aucune contraction.* Ils en ont conclu que les deux gaz ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre. Car, disent-ils, si la réaction s'était produite suivant l'équation $AzO^2 + AzO = Az^2O^3$ on aurait observé une diminution de volume dans le rapport de 2 à 1. Mais ces auteurs vont visiblement trop loin quand ils concluent de là que, l'oxyde azotique ne réagissant pas sur le peroxyde d'azote et la formation d'anhydride azoteux n'ayant pas lieu, la non existence de Az^2O^3 à l'état gazeux se trouve démontrée. Pour bien faire saisir l'inexactitude de ce raisonnement, nous citerons l'exemple de l'oxygène et de l'hydrogène : ces gaz peuvent être mélangés ensemble sans que la réaction, et par suite la contraction, se produisent. Malgré cela, la réaction peut être réalisée et le produit auquel elle donne naissance est parfaitement stable. Il en est de même pour la réaction entre l'oxyde azotique et la peroxyde d'azote ; il se peut très bien que cette réaction ne s'effectue pas parce que nous ne connaissons pas encore les conditions nécessaires à sa réalisation et, malgré cela, le produit de cette réaction peut être parfaitement stable.

Lunge et Porchnew semblent avoir remarqué cette erreur de raisonnement de Ramsay et Cundall, car ils ont démontré qu'aucune contraction ne se manifeste lorsque AzO et AzO^2 sont mis en contact, à une température allant jusqu'à 100° ; ce qui prouve, à moins que l'on ne mette en doute l'hypothèse d'Avogadro, que ces gaz ne se combinent pas pour donner Az^2O^3. Il est certain que cette précaution diminue les chances d'erreurs, mais qu'elle ne les élimine pas toutes. L'expérience qui précède et dans laquelle la réaction s'effectue *réellement* démontre seulement une chose : c'est que l'hypothèse de l'existence de Az^2O^3 à l'état gazeux n'est pas conciliable avec l'hypothèse d'Avogadro et il en est de même du fait que 4 volumes de AzO et 1 volume d'oxygène se combinent en donnant un peu plus de 3 volumes d'un gaz rougeâtre. Malgré cela, je me propose de démontrer que Az^2O^3 se forme loin de l'oxydation de AzO. Nous serons ici amené, comme nous le verrons plus loin, à mettre en doute la valeur *générale* de l'hypothèse d'Avogadro.

Pour démontrer que l'oxydation de l'oxyde azotique, même par un grand excès d'oxygène, fournit toujours l'anhydride azoteux Az^2O^3 comme premier produit, nous nous basons sur la mesure de la vitesse de la réaction. Cette vitesse doit être parfaitement mesurable, car il ressort des expériences de Lunge que la transformation de AzO en AzO^2 par un excès d'air n'est pas encore complète au bout d'un quart d'heure. Si donc ce temps est mesurable et si la réaction s'effectue suivant l'équation simple admise par Lunge $2AzO + O^2 = Az^2O^4$ la quantité d'oxygène entré en réaction doit augmenter proportionnellement au temps, à condition toutefois que l'on opère en présence d'un très grand excès d'oxygène. Car les autres facteurs qui pourraient influencer la vitesse de la réaction : quantité d'oxyde

(1) *Z. anorg. Ch.*, VII, p. 209.

azotique en présence n'ayant pas réagi, quantité des produits formés par la réaction, élévation de température provoquée par celle-ci, deviennent extrêmement petits si l'on emploie l'oxygène en très grand excès. Si l'on met en contact, par exemple, 1 volume d'oxyde azotique avec 5 volumes d'oxygène (soit 10 fois la quantité théorique) et que l'on démontre que la réaction est parvenue à sa moitié suivant l'équation $4AzO + O^2 = Az^2O^4$ au bout d'une seconde, elle doit être complète, ou sensiblement complète, au bout de deux secondes. Et pour cela, il est indifférent que la lenteur de la réaction ait sa cause dans la nature des deux gaz ou, comme Lunge l'admet, dans la difficulté avec laquelle ils se mélangent. Car si le mélange est à moitié effectué au bout d'une seconde, il doit être complet au bout de deux secondes, en supposant toujours un grand excès d'oxygène en présence.

Les choses doivent se passer d'une façon toute différente si, comme je l'ai toujours admis, l'oxydation de l'oxyde azotique s'accomplit en deux phases :



(1) $$4\,AzO + O^2 = 2\,Az^2O^3$$

(2) $$2\,Az^2O^3 + O^2 = 2\,Az^2O^4$$

la première phase s'accomplissant très rapidement, la seconde d'une façon beaucoup plus lente. On doit alors trouver que la deuxième moitié de l'oxygène est fixée beaucoup plus lentement que la première. Si l'on représente la marche de la réaction par une courbe, celle-ci doit présenter un point de rebroussement indiquant le moment où tout l'oxyde azotique est transformé en anhydride azoteux et où commence la formation du peroxyde d'azote.

Pour pouvoir effectuer la détermination de la durée de la réaction, il est nécessaire de disposer de deux courants gazeux de vitesse et de débit exactement connus. Ces courants doivent se rencontrer et se pénétrer en un point déterminé ; ils doivent ensuite parcourir ensemble un chemin déterminé puis être recueillis dans un réactif absorbant convenable permettant de déterminer la composition du mélange gazeux. Toutes les autres conditions restant constantes, le temps pendant lequel les gaz peuvent agir l'un sur l'autre est proportionnel à la longueur du chemin qu'ils parcourent en commun. Pour réaliser ces conditions, j'avais autrefois fait arriver l'oxyde azotique et l'oxygène dans un même flacon laveur, au moyen de deux tubes d'égal diamètre et plongeant dans le liquide d'une même longueur. La vitesse des deux courants gazeux était déterminée en comptant les bulles sortant de chaque tube pendant un temps donné. Mais ce dispositif n'a pu être conservé pour les expériences précises qu'il s'agissait de faire. Chaque bulle de gaz arrivant dans le flacon trouble tout le système et modifie les proportions respectives des deux gaz.

De plus, il n'est pas facile de compter exactement les bulles qui s'échappent d'un tube lorsqu'un tube voisin en produit lui aussi. Finalement, je constatai qu'il est très difficile de maintenir longtemps un courant gazeux aussi constant que cela est nécessaire ici.

J'ai donc dû avoir recours à un autre appareil Celui-ci permet de mesurer exactement avant la réaction les volumes d'oxygène et d'oxyde azotique que l'on veut mettre en contact, de les faire arriver sous forme d'un courant régulier et en proportion constante, de les mélanger en un point parfaitement déterminé et, enfin, de les absorber et de les analyser après une durée de contact connue.

L'appareil se compose d'une éprouvette à pied en verre de 1 litre de capacité (éprouvette graduée ordinaire) fermée par un gros bouchon en caoutchouc à trois trous. Cette éprouvette sert à contenir l'oxygène ; elle renferme un large tube de verre ouvert à sa partie inférieure qui contient l'oxyde azotique. Ce tube est fermé à sa partie supérieure par un petit bouchon de caoutchouc traversé par un bout de tube qui traverse le gros bouchon de caoutchouc obturant l'éprouvette, ce tube sert à introduire AzO dans le gros tube de verre. Les deux autres trous du gros bouchon de caoutchouc livrent passage l'un à un tube permettant de remplir l'éprouvette d'oxygène, l'autre à un long tube pénétrant jusqu'au fond de l'éprouvette et relié par son autre extrémité à un réservoir d'acide sulfurique de densité 1,55 (50° Bé). Cet acide a été choisi pour obtenir les gaz dans un état d'humidité semblable à celui qu'ils ont dans les chambres de plomb où il se précipite continuellement de l'acide de cette concentration. On peut comprendre dès maintenant le principe de l'appareil qui est le suivant : lorsque l'on fait écouler l'acide sulfurique dans l'éprouvette, il déplace simultanément l'oxygène contenu dans celle-ci et l'oxyde azotique contenu dans le large tube de verre. La vitesse d'écoulement de l'acide sulfurique étant uniforme, on obtient deux courants gazeux parfaitement réguliers en proportion déterminé. Ces courants gazeux se rendent dans les deux branches d'un tube en Y ; ils se mélangent au point de réunion de celles-ci, parcourent en commun le tube qui les prolonge et sont absorbés par 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ou de soude caustique déci-normale. Le temps pendant lequel les gaz restent en contact se déduit du volume du tube amenant les gaz dans le réactif absorbant et de la vitesse du courant gazeux, que l'on admet être égale à la vitesse d'écoulement de l'acide sulfurique. Remarquons que le volume du tube peut être modifié en remplaçant une de ses parties horizontales par un tube de plus grand diamètre.

La mesure de la vitesse du gaz faite en la supposant égale à celle de l'acide sulfurique, est entachée de deux erreurs ; d'une part, l'oxygène et l'oxyde azotique subissent une contraction au moment où ils arrivent en contact ; ils se meuvent donc plus lentement une fois qu'ils sont réunis que lorsqu'ils étaient séparés ; d'autre part, la combinaison est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur et par suite d'une dilatation et d'une augmentation de vitesse. Ces deux erreurs ne sont pas très importantes, car on a toujours opéré avec 3 volumes d'oxygène, c'est-à-dire 10 fois plus qu'il n'en faut pour former AzO^2 et 20 fois plus qu'il n'est nécessaire pour obtenir Az^2O^3 ; de plus, elles sont de sens contraire et tendent à s'annuler. La vitesse du courant gazeux ainsi mesurée doit donc s'approcher beaucoup de la vérité. Une troisième cause d'erreur provient de ce que les gaz ne sont pas instantanément et complètement absorbés au moment où ils quittent l'extrémité inférieure du tube plongeant dans le réactif employé ; une partie monte dans le liquide sous forme de bulles et, pendant ce temps, la réaction con-

tinue à progresser. L'importance de cette cause d'erreur échappe à toute détermination mais, pour lui fixer une limite supérieure, nous avons déterminé le temps mis par une bulle de gaz pour s'élever à travers toute la hauteur de liquide et nous avons trouvé qu'il est de 1/5 de seconde. C'est pour éviter toute cause d'incertitude que nous avons renoncé à employer ici un tube à boule pour effectuer l'absorption, car il n'est pas possible de déterminer avec exactitude le temps pendant lequel les gaz séjournent dans ces tubes. Il est vrai que l'absorption faite par un seul barbotage des gaz n'est pas complète ; il se dégage 5 °/₀ et même davantage de gaz nitreux, mais il est facile de tenir compte de cette perte dans le calcul.

L'appareil étant disposé comme il a été décrit, on opère comme il suit : on commence d'abord par mesurer exactement le temps nécessaire pour que l'acide sulfurique remplisse l'éprouvette entre deux points de repère donnés.

Le point inférieur est choisi de telle façon que la couche d'acide contenue dans l'éprouvette empêche toujours le gros tube de communiquer directement avec l'éprouvette. Le point supérieur correspond à la partie supérieure de ce tube. Si l'acide sulfurique s'écoule trop rapidement, on y remédie en interposant un tube de faible diamètre sur la canalisation qui l'amène. A l'aide d'un tube formant siphon, on fait écouler l'acide contenu dans l'éprouvette et on profite de l'aspiration ainsi produite pour remplir simultanément l'éprouvette d'oxygène et le gros tube d'oxyde d'azote. Il suffit pour cela d'ouvrir les robinets placés sur la canalisation reliant l'appareil à deux gazomètres remplis l'un d'oxygène, l'autre d'oxyde azotique. La quantité d'oxide azotique recueilli doit être telle que son volume corresponde exactement à 1/200 de molécule AzO en tenant compte de la pression, de la température et de la petite quantité d'azote contenue dans ce gaz. Ce volume est d'environ 120 centimètres cubes et pour pouvoir absorber la totalité des produits de la réaction, en supposant qu'elle soit complète, il faut employer 50 centimètres cubes de soude dixième normale. Lorsque l'acide sulfurique occupe le même niveau dans l'éprouvette et dans le gros tube, on a mesuré un peu plus de 650 centimètres cubes d'oxygène. En faisant écouler l'acide sulfurique, on déplace les deux gaz et on les recueille, un temps déterminé après qu'ils ont été mélangés, dans la soude ou l'acide sulfurique. Après que l'oxyde azotique est complètement chassé, on laisse encore écouler l'acide sulfurique pendant quelque temps, de façon à balayer les tubes par un courant d'oxygène pur. L'appareil est alors prêt pour une nouvelle expérience.

Lorsque la réaction doit être prolongée pendant longtemps, on interpose un tube de grande capacité (jusqu'à 1 mètre de longueur) entre le tube en **Y** produisant le mélange des gaz et l'éprouvette servant à leur absorption. Dans ces conditions, la progression de la réaction devient nettement visible ; le mélange gazeux, incolore à la rencontre des branches du tube en **Y**, devient de plus en plus jaune à mesure qu'il s'éloigne de ce point et prend finalement une couleur brune.

Les quelques difficultés qui se présentèrent lors de l'emploi de l'appareil furent rapidement résolues. Les tubes dans lesquels la réaction s'effectue doivent être parfaitement desséchés ; la présence d'humidité, en si petite quantité qu'elle soit, se traduit par l'irrégularité des résultats obtenus. On doit éviter soigneusement que l'acide sulfurique ne pénètre dans la voie des robinets servant au passage des gaz, car une goutte de cet acide suffit pour produire une différence de pression entre les deux courants gazeux et, par suite, un mélange irrégulier et un résultat final entaché d'erreur.

Le raccord de caoutchouc reliant les tubes est rapidement détruit par l'action de l'acide azoteux et doit être fréquemment remplacé.

Le choix du réactif absorbant le plus avantageux pour déterminer exactement la composition des produits de la réaction fut beaucoup plus difficile. On emploie presque toujours le procédé de Lunge, consistant à absorber le gaz nitreux par l'acide sulfurique concentré et à doser sur une portion l'azote au moyen du nitromètre et, sur une autre, l'oxygène nécessaire pour transformer les oxydes d'azote en acide azotique, au moyen du permanganate. J'ai remplacé depuis peu l'acide sulfurique concentré par la soude déci-normale ; la quantité de produits nitreux se détermine facilement en titrant la soude non employée à l'aide de l'acide chlorhydrique déci-normal ; son degré d'oxydation s'obtient en ajoutant un excès de permanganate, acidulant faiblement puis, au bout de 2 minutes environs, additionnant d'un peu d'iodure de potassium dissous. Dans ces conditions, l'excès de permanganate met immédiatement en liberté une quantité correspondante d'iode que l'on titre par l'hyposulfite décinormal [1].

Mais la substitution de la soude étendue à l'acide sulfurique concentré a provoqué une critique de Lunge qui, dans un travail publié en commun avec Berl [2], a montré que ces deux réactifs absorbants ne fournissent pas les mêmes résultats. L'analyse d'un mélange gazeux absorbé par l'acide sulfurique a donné 58,6 °/₀ de AzO^2H et 41,4 °/₀ de AzO^3H, chiffres rapportés à sa teneur totale en azote. En effectuant l'absorption par la soude on a trouvé 50,07 °/₀ de AzO^2H et 49,43 °/₀ de AzO^3H. Bien que les auteurs ne décident pas laquelle des deux méthodes est exacte, ils indiquent, avec une certaine réserve d'ailleurs, que la soude peut amener la décomposition de l'acide nitreux en acide azotique et oxyde azotique AzO qui se dégage. Quelques semaines plus tard, Lunge dit nettement [3] que la substitution de la soude à l'acide sulfurique ne présente aucun avantage et qu'elle a même introduit une cause d'erreur.

Cette question mérite d'autant plus d'être éclaircie qu'une méthode d'analyse des gaz nitreux présente un intérêt général pour l'étude des gaz des chambres de plomb, de ceux de la tour de Gay-Lussac et pour les procédés de régénération de l'acide azotique.

---

(1) Ce procédé est beaucoup plus rapide que celui qui consiste à laisser couler lentement la solution de nitrite ou d'hypoazotite dans le permanganate jusqu'à décoloration de celui-ci.
(2) *Chem. Ztg.*, **1904**, p. 1243.
(3) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 449.

Par suite, je fis préparer du peroxyde d'azote liquéfié et pur en dirigeant de l'oxygène et de l'oxyde azotique bien desséché dans un tube en U fortement refroidi. Il se condense un liquide vert dans lequel on fit passer de l'oxygène jusqu'à ce qu'il devienne incolore. Ce liquide fut alors réparti entre plusieurs boules de verre tarées que l'on ferma aussitôt à la lampe puis pesa de nouveau.

Une de ces boules contenant 0,2925 gr. de Az^2O^4 fut introduite dans un ballon de 150 centimètres cubes à parois épaisses renfermant déjà 100 centimètres cubes de soude dixième normale. Ce ballon fut fermé par un bouchon de caoutchouc livrant passage à un tube de verre portant un robinet et à un agitateur dont l'extrémité était aplatie en forme de pilon. On fit alors le vide complet dans le ballon, puis on ferma le robinet et on brisa la boule à l'aide de l'agitateur convenablement manœuvré. Son contenu se dissolvait dans la soude, à part une fraction qui se dégagea sous forme de vapeurs rouges qui furent absorbées à leur tour par agitation du liquide. Le robinet fut alors ouvert ; l'air pénétra dans le ballon, mais il ne se forma aucune fumée rouge ; ceci prouve qu'il ne s'était pas formé d'oxyde azotique. On titra alors la moitié de la soude par l'acide chlorhydrique (résultat : 18,9 c. c. HCl N/10) et l'autre moitié par le permanganate en opérant comme il a été décrit plus haut (résultat : 31,5 c. c. de $KMnO^4$ N/10). Si l'on rapporte ces nombres au poids moléculaire de Az^2O^4 qui est 92, on voit que 0,92 gr. de Az^2O^4 exigent 200,4 c. c. de NaOH N/10 et 198,2 c. c. de $KMnO^4$ N/10. Les chiffres théoriques sont 200 centimètres cubes dans les deux cas.

De ce résultat, on peut tirer deux conclusions. Premièrement, on se trouve réellement en présence de peroxyde d'azote pur. Deuxièmement, la méthode de titrage de l'excès de permanganate sous forme d'iode et par l'hyposulfite fournit de bons résultats. Troisièmement, Az^2O^4 réagit exactement sur la soude décinormale suivant l'équation



$$Az^2O^4 + 2\,Az^2O^4 + 2\,NaOH = AzO^3Na + AzO^2Na + H^2O$$

et sans aucune perte d'azote si l'on a soin d'opérer comme il vient d'être indiqué. Ce gaz peut donc être très exactement analysé par dissolution dans la soude étendue.

Dans une deuxième expérience, la boule de peroxyde d'azote liquéfiée fut introduite dans le ballon avec 100 centimètres cubes de soude dixième normale ; le ballon fut bouché mais sans faire le vide et agité vivement. La boule s'étant brisée, son contenu fut dissous aussitôt par la soude et le titrage de celle-ci exigea, en calculant comme tout à l'heure, 199,5 c. c. de NaOH 1/10 N et 198,3 c. c. de $KMnO^4$ 1/10 N. Il ressort de là que la présence de l'air ne gêne nullement.

Mais deux essais faits avec une légère modification fournirent des résultats différents. On se servit du même ballon de 150 centimètres cubes muni de son bouchon et de son agitateur mais sans faire le vide et la boule fut écrasée sous le liquide sans agiter celui-ci. Dans ces conditions, une partie du peroxyde d'azote liquide resta pendant quelques instants à la partie inférieure de la lessive sous forme de quelques gouttes vertes. Comme le liquide avoisinant ne renfermait pas assez de soude pour neutraliser la totalité des produits formés, ce liquide fut dissous en donnant lieu à la formation d'acide azotique et d'acide azoteux libres. Or, comme une solution concentrée d'acide azoteux n'est pas stable mais qu'elle se décompose rapidement en acide azotique et oxyde azotique, il y eut dégagement de ce dernier AzO qui venant au contact de l'air contenu dans le ballon se réoxyda immédiatement.

On voit que dans ces conditions le résultat final est le même que si Az^2O^4 se dissolvant dans la soude en présence de l'air avait donné peu de nitrite et beaucoup de nitrate. Les résultats d'analyse de ces essais rapportés à 1/100e de molécule Az^2O^4 furent les suivants : NaOH N/10 : 197,9 et 200,4 c. c. $KMnO^4$ N/10 184,8 c. c. et 180,4 c. c. ce qui montre bien que tout le peroxyde a été absorbé, mais qu'une partie s'est oxydée.

Dans ces deux essais, on avait attendu une minute environ entre le moment où la boule avait été brisée et celui où l'on avait agité le liquide pour absorber les vapeurs rouges. Pour s'assurer de l'exactitude de l'explication qui précède, on fit un nouvel essai mais en opérant dans le vide. Comme Az^2O^4 bout à 25° à la pression ordinaire, on est assuré qu'il ne peut rester liquide au contact de la soude, car il bout à température encore beaucoup plus basse dans le vide. Effectivement, en opérant dans ces conditions, on ne put observer la présence de gouttes vertes. Au bout de 5 minutes de repos, on laissa rentrer l'air qui ne donna lieu à aucune coloration. Il ne s'était donc pas formé d'oxyde azotique et, en conséquence, l'analyse fournit de nouveau des résultats normaux : 199,8 c. c. NaOH N/10 et 199,2 c. c. $KMnON^4$ N/10.

D'après le résultat de ces expériences, on peut prévoir que le peroxyde d'azote se dissout normalement dans la soude étendue lorsqu'il est entraîné par un courant d'oxygène ou d'air, comme cela se passe dans mes essais. Pour m'en assurer, j'ai introduit une boule de Az^2O^4 dans un flacon de 125 centimètres cubes vide et sec, muni d'un bouchon à trois trous. Deux d'entre eux servent à faire circuler l'oxygène qui arrive dans le col du flacon par un tube court et repart de sa partie inférieure par un tube long, le troisième laisse passer un agitateur à extrémité aplatie. Le courant d'oxygène, d'un débit analogue à celui que je pensais employer dans mes expériences ultérieures, était dirigé dans le flacon puis dans une éprouvette ordinaire de 100 centimètres cubes exactement remplie jusqu'au trait supérieur de soude décinormale. L'appareil étant ainsi disposé, la boule fut brisée à l'aide de l'agitateur ; le peroxyde d'azote se mélangea à l'oxygène et fut entraîné par lui dans la lessive de soude. Celle-ci fut alors analysée et exigea pour un centième de molécule Az^2O^4 188,5 c. c. de NaOH N/10 et 188,3 c. c. $KMnO^4$ N/10 au lieu de 200 centimètres cubes valeur calculée pour chaque cas.

L'analyse démontre que, même dans ces circonstances, on trouve le rapport exact existant entre l'azote et l'oxygène. Mais l'absorption du gaz étant incomplète par un simple barbotage, on éprouve une perte de 5 à 6 %.

Cette expérience a été reproduite en remplaçant l'oxygène par de l'air sec ; on a alors obtenu 170,6 c. c. NaOH N/10 et 173,7 c. c. $KMnO^4$ N/10. Le rapport reste toujours constant et très approximativement égal à celui qu'indique la théorie, mais la proportion de gaz non absorbé a presque atteint 15 %.

Les expériences qui précèdent montrent que l'absorption de AzO^2, entraîné par un courant d'air ou d'oxygène dans la soude décinormale, fournit du mélange de nitrite et de nitrate dont l'analyse permet d'établir avec une grande exactitude la composition du gaz nitreux. Lunge et Berl ayant montré que l'absorption par l'acide sulfurique fournit des chiffres différents, il est facile d'en conclure que, contrairement à leur opinion, c'est cette dernière méthode qui est fausse et qu'elle fournit des chiffres trop faibles pour l'acide azotique et trop forts pour l'acide azoteux. Pour nous assurer qu'il en est réellement ainsi, nous avons recommencé les deux dernières expériences en employant l'acide sulfurique comme absorbant. Dans cet acide, nous avons ensuite dosé l'azote au moyen du nitromètre et l'acide azoteux par le permanganate. Les résultats obtenus, exprimés comme tout à l'heure pour faciliter la comparaison, sont les suivants : avec l'oxygène, soude décinormale 170,4 c. c. permanganate 180,1 c. c. ; avec l'air, soude 169,9 c. c., permanganate 180,2 c. c.

Les résultats obtenus ici avec l'air et l'oxygène sont identiques. Dans les deux cas, la perte par non absorption a été de 15 °/₀ mais, en outre, il y a eu perte d'oxygène qui s'est traduite par l'emploi de 10 centimètres cubes en plus de permanganate. Ce résultat concorde avec celui de Lunge et de Berl en ce sens que l'absorption par l'acide sulfurique consomme plus de permanganate que celle par la soude. Mais on ne peut plus douter que la différence provient de ce que Az^2O^4, en présence de l'air ou de l'oxygène et de l'acide sulfurique concentré, ne se dédouble pas régulièrement en $HAzO^2$ et $HAzO^3$; il y a mise en liberté d'une petite quantité d'oxygène et formation d'un excès d'acide azoteux. Il y a d'ailleurs longtemps que l'on sait qu'à température un peu élevée cette mise en liberté d'oxygène se produit ; lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique, il y a dégagement d'oxygène et formation d'acide nitrosulfonique, c'est-à-dire d'un dérivé de l'acide azotique (1). Mais nous ne croyons pas que l'on ait montré que ce dégagement d'oxygène s'effectue même à la température ordinaire et en présence d'oxygène en excès, dès que l'on dissout Az^2O^4 dans l'acide sulfurique.

Mais cette mise en liberté d'oxygène se produit-elle encore lorsque l'absorption du gaz AzO^2 est complète ? Pour répondre à cette question, nous avons répété l'expérience en faisant passer le mélange d'oxygène et de peroxyde d'azote dans un tube garni de perles de verre et contenant 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Pour être certain que tous les produits nitreux étaient absorbés, les gaz passaient ensuite dans un flacon laveur garni d'une solution d'iodure de potassium. Cette solution est restée parfaitement incolore ; les gaz dégagés ne renfermaient donc ni AzO, ni Az^2O^3 ni AzO^2 ; l'analyse de l'acide sulfurique a donné 191,8 c. c. de soude décinormale et 199,9 c. c. de permanganate. Dans ce cas encore on a employé un excès de permanganate correspondant à la présence d'un excès d'acide azoteux et par suite à la mise en liberté d'oxygène. Mais ces chiffres nous montrent un fait beaucoup plus remarquable que celui-là : ils permettent de constater une perte de 4 °/₀ pendant l'absorption, bien que les gaz dégagés ne renferment pas du tout d'azote sous une forme susceptible d'entrer en réaction. Ces 4 °/₀ ont donc dû être transformés en azote ou en oxyde azoteux Az^2O.

Cette expérience prouve donc que l'absorption du peroxyde d'azote par l'acide sulfurique concentré donne toujours lieu, même en présence de l'oxygène, à une perte inévitable d'azote. *Le fabricant d'acide sulfurique qui conduit à sa tour de Gay-Lussac des gaz dans lesquels* AzO^2 *prédomine éprouve, par suite, des pertes notables d'acide azotique.*

On voit en outre que le peroxyde d'azote et les gaz nitreux dans lesquels il prédomine ne peuvent être dosés exactement par le procédé employé jusqu'ici et consistant à l'entraîner par un courant d'air et à l'absorber par l'acide sulfurique concentré. Dans ces mêmes conditions, l'absorption par la soude décinormale fournit des résultats exacts.

Il est maintenant facile de comprendre pourquoi Lunge (2), lors de son travail sur les produits d'oxydation de AzO par un excès d'air, n'a jamais obtenu de nombres correspondant exactement à la composition AzO^2 et pourquoi il a été amené à croire que les gaz n'étaient pas encore complètement mélangés après qu'ils avaient passé pendant un quart d'heure à travers un flacon d'un litre rempli de débris de verre. En réalité, le mélange était bien réalisé et le gaz possédait bien la composition AzO^2 ; mais il ne pouvait s'en rendre compte, car la méthode d'analyse qu'il employait l'induisait en erreur et lui faisait toujours trouver un excès d'acide azoteux.

A la vérité, tout ce qui a été démontré jusqu'ici sur la valeur comparative des méthodes à l'acide sulfurique et à la soude caustique ne s'applique qu'au peroxyde d'azote. Ce corps est en effet, le seul qui puisse être obtenu à l'état pur et liquéfié et qui puisse être pesé exactement. Ce même contrôle ne peut être effectué avec l'anhydride azoteux Az^2O^3, car, s'il est vrai qu'un corps liquide possédant cette composition puisse être obtenu, il est si instable qu'il se décompose déjà au-dessus de 0°, avec dégagement d'oxyde azotique et en laissant un résidu plus riche que lui en AzO^2. De même, Az^2O^3 ne peut être étudié par évaporation dans un courant d'air ou d'oxygène car ce corps, bien qu'il existe à l'état gazeux comme nous le verrons bientôt, s'oxyde peu à peu dans ces conditions. Mais j'ai des raisons valables pour supposer que l'absorption par l'acide sulfurique des gaz nitreux dont la composition brute est Az^2O^3 ou s'en rapproche beaucoup, fournit des résultats analytiques exacts. Nous avons vu tout à l'heure que les mélanges d'acide azotique et d'acide sulfurique tendent à se transformer en acide nitrosulfonique avec perte d'oxygène ; mais cette tendance ne se manifeste plus avec les gaz riches en Az^2O^3 car leur absorption par l'acide sulfurique ne forme pas du tout d'acide azotique.

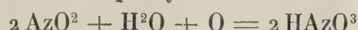
---

(1) Dans le chapitre suivant, nous démontrerons que le corps issu de la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide azoteux que l'on nommait autrefois *cristaux des chambres de plomb* et actuellement, d'une façon assez générale, *acide nitrososulfurique* $O = Az - O - SO^2 - OH$ ne possède pas cette constitution. C'est un *acide nitrososulfonique* $O^2Az - SO^2 - OH$ dans lequel le soufre est relié à l'azote ; cette dénomination était la plus souvent employée autrefois et quelques chimistes l'ont encore conservée.

(2) *Berl. Berichte*, XXI, p. 3227.

En conséquence de ce qui précède, la première série d'expériences fondamentales sur l'oxydation de l'oxyde azotique par 5 à 6 volumes d'oxygène a été effectuée en employant aussi bien l'acide sulfurique que la soude comme réactif absorbant. Ses résultats sont reproduits dans le tableau suivant : la colonne 1 indique le volume, en centimètres cubes, que les gaz mélangés doivent parcourir avant d'être absorbés. La colonne 2 indique le temps nécessaire pour parcourir ce volume ; ce temps est calculé à l'aide de la durée totale de l'expérience, 154 secondes, et des chiffres de la colonne 1. La colonne 3 indique le numéro d'ordre des expériences faites avec l'acide sulfurique comme absorbant, les colonnes 4 et 5 les résultats de ces essais. Nous devons faire remarquer ici que le volume d'oxyde azotique trouvé à l'aide du nitromètre a été exprimé sous forme de la quantité équivalente de NaOH N/10 afin de faciliter la comparaison des résultats avec ceux qu'a fournis l'absorption par la soude. La colonne 6 indique le rapport atomique dans lequel se trouve l'azote par rapport à l'oxygène dans les produits nitreux analysés. Cette relation est déduite de la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder ces produits à l'état d'acide azotique.

D'après l'équation : $Az^2O^3 + H^2O + O^2 = 2HAzO^3$, 2 atomes d'azote fixent 2 atomes d'oxygène lorsqu'il y a formation d'acide azoteux. Lorsqu'il y a formation d'acide azotique suivant l'équation :



$$2\,AzO^2 + H^2O + O = 2\,HAzO^3$$

2 atomes d'azote ne fixent que 1 atome d'oxygène. Le rapport Az/O = 1 représente donc la formation d'anhydride azoteux et le rapport Az/O = 2 celle de peroxyde d'azote. Cette méthode de calcul est celle que Lunge et moi avons adoptée dans nos recherches antérieures sur ce même sujet. La colonne 7 indique le numéro d'ordre des essais faits avec la soude comme réactif absorbant ; les volumes et le temps correspondants sont indiqués par les colonnes 1 et 2.

Les colonnes 8 et 9 renferment les résultats numériques de ces essais, qui sont directement comparables avec ceux des colonnes 4 et 5. Enfin, la colonne 10 indique le rapport atomique $\frac{Az}{O}$.

Oxydation de l'oxyde azotique par l'oxygène : $\frac{5}{1000}$ AzO = 120 centimètres cubes environ et 650 centimètres cubes d'oxygène s'écoulant en 154 secondes.

Volume en centimètres cubes	Temps en secondes	Numéro de l'essai	Absorption par 50 c. c. NaOH N/10		Az/O	Numéro de l'essai	Absorption par 50 c. c. NaOH N/10		Az/O
			NaOH N/10	$KMnO^4$ N/10			NaOH N/10	$KMnO^4$ N/10	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,125	0,025	1	34,6	76,9	0,90	2	40,3	75,1	1,07
0,25	0,05	3	35,5	79,3	0,89	—	—	—	—
0,5	0,1	4	35,9	80,0	0,89	5	40,1	74,5	1,07
1	0,2	6	37,8	78,1	0,97	7	42,7	73,4	1,15
2	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,8	8	31,3	61,0	1,19	9	45,4	63,4	1,43
8	1,6	10	36,3	51,8	1,40	11	46,8	59,4	1,58
16	3,2	12	36,3	46,1	1,57	13	48,9	56,3	1,74
32	6.4	14	34,1	39,2	1,74	15	45,8	50,3	1,82
64	12,8	16	34,1	30,3	1,88	17	45,1	47,0	1,92
128	25,6	18	34,4	36,8	1,87	19	44,9	45,6	1,97
128	25,6	20	35,0	37,3	1,88		2,0	—	—

Si l'on se rappelle que la quantité d'oxyde azotique employée dans chaque expérience est de $\frac{5}{1000}$ de molécule, on voit que dans le cas extrême où la totalité de ce gaz se serait transformée en Az^2O^3 et que celui-ci aurait été entièrement absorbé, on aurait obtenu le chiffre 50 pour les colonnes 4 et 8, 100 pour les colonnes 5 et 9 et 1 pour les colonnes 6 et 10. Dans le cas extrême opposé où l'oxydation en AzO^2 aurait été complète et où ce produit aurait été totalement absorbé, on aurait eu encore 50 pour les colonnes 4 et 8 mais aussi 50 pour les colonnes 5 et 9 et 2 pour les colonnes 6 et 10. On a maintenant toutes les données nécessaires pour comprendre le tableau.

On peut tirer des chiffres de ce tableau toute une série de conclusions mais avant d'en arriver là, nous devons expliquer un phénomène complètement inattendu. Nous voyons que dans les essais 1, 3 et 4 le rapport Az : O est nettement inférieur à 1, ce qui signifie que l'acide sulfurique tient en dissolution un dérivé azoté plus pauvre en oxygène que l'acide azoteux. Comme il ne saurait être ici question d'oxyde azoteux, nous ne pouvons nous trouver en présence que d'oxyde azotique. Cependant, ce fait ne manque pas d'être surprenant. On admet généralement que l'oxyde azotique est pratiquement insoluble dans l'acide sulfurique concentré, l'emploi du nitromètre repose même sur cette hypothèse.

Pour m'en assurer, j'ai fait passer un courant d'oxyde azotique, lavé à la soude et séché par l'acide sulfurique concentré, à travers de l'acide sulfurique pur pendant une heure. Pour éviter toute oxydation et toute formation d'acide azoteux, les appareils furent d'abord balayés par un courant d'hydrogène ; ce même gaz servit ensuite à chasser les dernières portions d'oxyde azotique. L'acide sulfurique employé était pur et ne renfermait aucune substance oxydable ; traité au nitromètre, il ne fournissait pas la moindre trace d'oxyde azotique. Pour obtenir toute certitude sur ce point, on a introduit 25 centimètres cubes d'acide dans un mélange de 10 centimètres cubes de $KMnO^4$ N/10 et 200 centimètres

cubes d'eau ; la liqueur rouge titrée après addition d'iodure de potassium a absorbé exactement 10 centimètres cubes d'hyposulfite N/10.

Après traitement par l'oxyde azotique, l'acide sulfurique avait pris une légère teinte rougeâtre ; le titrage par l'hyposulfite après traitement au permanganate dans les mêmes conditions que ci-dessus n'a exigé que 6,35 c. c. au lieu de 10 centimètres cubes. Une nouvelle quantité de 25 centimètres cubes traitée au nitromètre a fourni 3 centimètres cubes AzO à 19° et 751 millimètres. On se trouve bien en présence d'oxyde azotique puisque le rapport Az : O calculé à l'aide de ces résultats est de 0,66 comme l'exige l'équation $2AzO + 3O + H^2O = 2\ HAzO^3$.

Il est très curieux que cette solution d'oxyde azotique dans l'acide sulfurique abandonne son AzO par traitement au nitromètre. Il faut en conclure qu'on ne se trouve pas en présence d'une simple dissolution mais de la formation d'une combinaison chimique qui se décompose de nouveau par agitation avec du mercure. La nature de ce composé sera explicitement indiquée dans le chapitre suivant ayant trait aux réactions de la tour de Glover.

Disons ici que la dissolution d'oxyde azotique dans l'acide sulfurique concentré possède une réaction très caractéristique qui n'appartient ni à l'acide sulfurique ni à l'acide nitrosulfonique : 10 centimètres cubes d'acide, agités avec quelques gouttes d'une solution saturée à froid de sulfate de cuivre, prennent une coloration violette.

Faisons remarquer que l'acide sulfurique employé pour ces essais renfermait 95 % H^2SO^4. L'acide à 93 % possède un pouvoir absorbant beaucoup moins élevé pour AzO.

Nous voyons maintenant qu'il n'y a pas lieu de s'étonner que l'analyse d'un acide sulfurique ayant absorbé des gaz nitreux fournisse un rapport Az : O inférieur à 1 ; ceci prouve seulement que les gaz employés renfermaient de l'oxyde azotique.

Si nous examinons le tableau précédent en tenant compte de cette remarque et en nous bornant à considérer les expériences faites avec l'acide sulfurique, nous voyons que dans les essais 1, 3 et 4 pour lesquels la durée de la réaction n'a été que de 1/40°, 1/20°, et 1/10° de seconde, les gaz renferment encore de l'oxyde azotique non oxydé. Ce n'est qu'au bout de 1/5° de seconde (essai 6) que la totalité de l'oxyde azotique est transformé en Az^2O^3 ; le rapport Az : O est alors égal à 0,97, c'est-à-dire qu'il atteint presque 1. Pour expliquer ce résultat, Lunge et ses partisans admettent que la *moitié* de l'oxyde azotique est, à ce moment, oxydée suivant l'équation :



$$4\,AzO + O^2 = 2\,AzO + 2\,AzO^2$$

S'il en était réellement ainsi, un nouveau cinquième de seconde devrait être suffisant pour que la seconde moitié de AzO soit oxydée à son tour en AzO^2. Or, en réalité, il n'en est nullement ainsi ; au bout d'un temps quadruple, 0,8 seconde, il n'y a que 20 % de cette soi-disant seconde moitié de transformée en AzO^2 (Az : O = 1,19) ; 0,8 seconde après il y a de nonveau 20 % d'oxydé (essai 10 : Az/O = 1,40). Ces résultats démontrent clairement qu'au bout du premier cinquième de seconde (essai 6) il y avait formation d'un corps qui s'est oxydé plus lentement ensuite; ce corps, c'est Az^2O^3.

Les chiffres des essais 12, 14, 16, 18 et 20 ne méritent plus la même confiance, car nous savons déjà que les gaz riches en AzO^2 sont dissous par l'acide sulfurique avec perte d'oxygène. Le rapport Az : O apparaît donc plus faible qu'il n'est en réalité. Effectivement, ce rapport qui est de 1,88 au bout de 12,8 secondes (essai 16) n'augmente plus ensuite, bien que la durée de la réaction ait été doublée (essai 18 et 20) tandis que dans l'essai 19 on a atteint 1,97 au bout de ce même temps, l'absorption ayant été faite par la soude.

Si nous passons à l'examen des chiffres de la colonne 7 faits avec la soude comme absorbant, nous voyons que dans les essais 2 et 5 le facteur Az: O atteint 1,07, bien que les essais correspondants (1 et 4) faits avec l'acide sulfurique aient montré que ces gaz nitreux renferment encore de l'oxyde azotique. De même, l'essai 7, analogue à l'essai 6 qui a démontré l'oxydation exacte de AzO en Az^2O^3, fournit Az : O = 1,15. Que doit-on conclure de ce manque de concordance ? Comme nous avons vu que le dosage des gaz riches en Az^2O^3 par l'acide sulfurique mérite pleine confiance, il ne nous reste plus qu'à supposer que la soude tend à décomposer la molécule Az^2O^3 et AzO et qu'une partie de ce dernier s'échappe sans être absorbé. De même que l'acide sulfurique fournit des résultats erronés pour les gaz dans lesquels AzO^2 prédomine (rapport Az : O trop faible) la soude fournit des valeurs de 15 à 20 % trop fortes pour les gaz dans lesquels Az^2O^3 existe en grande proportion. Le réactif le plus convenable pour absorber Az^2O^3 est H^2SO^4 tandis que la soude convient particulièrement bien pour AzO^2.

Il est certain que ces considérations restent un peu hypothétiques. Mais, que l'on s'y rallie ou non, on doit reconnaître que ces expériences ont atteint leur but qui est de prouver que l'oxydation de AzO par un excès d'oxygène fournit d'abord et rapidement Az^2O^3 et que ce corps s'oxyde lentement ensuite pour donner AzO^2. Ceci ressort beaucoup plus clairement encore de la représentation graphique de ces résultats ; on voit alors d'une façon frappante la différence de vitesse existant entre l'oxydation de AzO en Az^2O^3 qui est complète en un cinquième de seconde et celle de Az^2O^3 en AzO^2 qui exige 25 secondes.

La marche de la réaction est toujours représentée de la même façon, que l'on emploie l'acide sulfurique ou la soude comme absorbant. Bien que les résultats soient trop forts de 20 % aussi longtemps que Az^2O^3 domine dans les gaz, la soude a été seule employée dans les expériences ultérieures en raison des facilités qu'elle présente pour l'exécution des dosages.

Avant d'aller plus loin, nous devons encore tirer quelques conclusions du tableau précédent. On voit tout d'abord qu'une forte proportion de produits nitreux échappent à l'absorption. Les résultats des colonnes 4 et 8 sont directement comparables entre eux, car le courant gazeux passait toujours avec la même vitesse (770 centimètres cubes en 154 secondes) et dans tous les essais, faits avec l'acide ou avec la soude, on employait la même éprouvette de 50 centimètres cubes. Si nous considérons d'abord la colonne 8, nous voyons que l'absorption devient de plus en plus complète au fur et à mesure que le

gaz renferme une plus forte proportion de AzO^2; dans l'essai 13 où l'on avait 3/4 AzO^2 et 1/4 Az^2O^3, la perte n'a été que de 2,2 % puisqu'il a fallu 48,9 c. c. de NaOH N/10 au lieu de 50, chiffre théorique. Mais pour des raisons provisoirement inexplicables, les pertes augmentent ensuite pour atteindre 10 % au moment où la transformation complète en AzO^2 est obtenue. On peut cependant dire que, d'une façon générale, AzO^2 est mieux absorbé par la soude que Az^2O^3, ce qui est peut-être bien en relation avec la tendance déjà connue que possède NaOH de scinder Az^2O^3 en AzO et AzO^2.

Les chiffres de la colonne 4 représentant l'absorption par H^2SO^4 présentent un aspect tout différent. Au début, les pertes sont toujours de 20 et 30 %. La meilleure absorption correspond à l'essai 6 où la formation de Az^2O^3 est juste terminée. Plus la formation de AzO^2 progresse et plus les pertes deviennent considérables. Si nous rappelons que l'acide sulfurique décompose AzO^2 avec mise en liberté d'oxygène, nous voyons que la règle suivante se trouve justifiée : le meilleur dissolvant de Az^2O^3 est l'acide sulfurique concentré, le meilleur dissolvant de AzO^2 est la soude. Le premier se dissout régulièrement sous forme d'acide nitrosulfonique, le second sous forme d'un mélange équimoléculaire de nitrite et de nitrate. Si l'on dissout au contraire Az^2O^3 dans NaOH on obtient trop de nitrate ; et inversement, si l'on dissout AzO^2 dans l'acide sulfurique il se forme trop d'acide nitrosulfonique. Dans les deux cas on éprouve, *en outre*, des pertes d'azote.

La principale raison pour laquelle les pertes éprouvées lors de l'absorption par l'acide sulfurique sont plus grandes qu'avec la soude est peut-être que le premier est beaucoup plus visqueux. Les portions d'acide saturés de produits nitreux par leur contact avec les bulles de gaz ne se mélangent pas aussi rapidement à la masse totale que cela se produit avec la soude décinormale qui est très fluide. Les expériences faites avec Az^2O^4 pur liquide ont montré que lorsque AzO^2 entraîné par un courant d'oxygène est absorbé par la soude, la perte n'est que de 5 % tandis qu'elle est de 15 % avec l'acide sulfurique.

Mais il n'est pas douteux qu'il se produit aussi une perte chimique dont la nature est jusqu'ici énigmatique. L'essai 20 en donne une démonstration ; dans cette expérience, on disposa une éprouvette garnie de soude à la suite du laveur à acide sulfurique. La soude recueillit (colonne 8) 4 % sur la perte de 25 % constatée par le chiffre de la colonne 4. Mais où sont passés les 21 % qui manquent encore.

Nous ne le savons pas ; mais nous avons des raisons pour supposer que AzO^2 et O forment des produits d'addition extrêmement instables. Ces produits se décomposent de nouveau en AzO^2 et O au contact de la soude et en présence de l'acide sulfurique, ils forment partiellement de l'azote et de l'ozone. Effectivement, on constate dans toutes ces réactions la présence de traces d'ozone.

Revenons maintenant à notre étude de l'oxydation de AzO. Nous avons vu que l'oxyde azotique mélangé avec un grand excès d'oxygène exige un temps déterminé, mesurable bien que très petit, pour se transformer en Az^2O^3 et qu'il faut un temps à peu près 100 fois plus long pour transformer complètement cet Az^2O^3 en AzO^2. Avec le mélange employé, 1 volume AzO et 5 à 6 volumes O, le premier temps est de 0,2 seconde, le deuxième de 25 secondes.

Il est évident que l'emploi de l'air à la place de l'oxygène donnera les mêmes résultats mais au bout d'un temps beaucoup plus long. Je n'ai jamais prétendu, comme Lunge le croit toujours (1), que l'air agisse d'une façon différente sur AzO que l'oxygène ; mais j'ai toujours dit expressément que le même produit final était obtenu dans les deux cas, mais beaucoup plus lentement avec l'air. Ces résultats expérimentaux devant servir à l'explication du procédé des chambres de plomb, j'ai déterminé, à l'aide de l'appareil décrit, la vitesse d'oxydation de l'oxyde azotique par l'air ordinaire (20 % d'oxygène) et par l'air enrichi en azote et ne contenant que 10 % d'oxygène. Ce dernier cas est semblable à celui dans lequel se trouvent les chambres de plomb qui renferment de l'oxygène dilué par 90 % d'azote au moins. Pour plus de simplicité, les expériences ont été effectuées en n'employant que la soude décinormale comme réactif absorbant. La grande régularité des résultats obtenus et le fait que les valeurs du rapport Az : O commencent à 1,05 permettent de conclure que l'erreur introduite par l'emploi de la soude est limitée à 5 %. L'introduction d'azote dans le mélange semble diminuer quelque peu la décomposition de Az^2O^3 en AzO + AzO^2 lors de sa dissolution dans la soude.

Considérons d'abord les nombres obtenus avec l'air ordinaire à 20 % d'oxygène. Nous remarquons que les 3 premiers essais, pendant lesquels la durée de la réaction a été de 2, 4 et 6 dixièmes de seconde, décèlent la présence d'oxyde azotique non transformé.

En effet, le rapport Az : O = 1,05 (qui est en réalité égal à 1 en raison de l'erreur d'analyse introduite par la soude) n'augmente pas pendant ces essais. Ce n'est que pendant les essais 4 et 5 qu'il commence à augmenter nettement, ce qui prouve qu'à ce moment tout l'oxyde azotique est transformé en Az^2O^3 et que celui-ci commence à s'oxyder à son tour. Nous pouvons dire avec une assez grande certitude qu'il faut environ 1 seconde pour qu'un mélange de 1 volume d'oxyde azotique et 5 volumes d'air soient complètement transformés en Az^2O^3. A partir de ce moment, l'oxydation progresse lentement mais très régulièrement ; au bout de 4 secondes 1/2 il y a environ la moitié du gaz AzO transformé en AzO^2 car dans un mélange équimoléculaire de Az^2O^3 et Az^2O^4 on a Az : O = 1,33 ; au bout de 15 secondes, les 4/5 de Az^2O^3 sont oxydés ; le mélange obtenu correspond à $Az^2O^3 + 4\ Az^2O^4$ dans lequel on a Az : O = 1,66. Pour réaliser l'expérience 20, l'écoulement de l'acide sulfurique a dû être considérablement ralenti ; en effet, dans l'essai précédent, le volume de l'espace où s'effectue la réaction était de 100 centimètres cubes et celui-ci n'aurait pu être augmenté sans introduire une cause d'erreur. En opérant ainsi, la durée de la réaction a été portée à 80 secondes.

---

(1) *Chem. Ztg.*, **1904**, p. 1243.
(2) *Monit. scient.*, **1905**, p. 449.

Oxydation de l'oxyde azotique au moyen de l'air et de l'air mélangé d'azote :

$\frac{5}{1000}$ AzO = 120 centimètres cubes AzO et 650 centimètres cubes d'air s'écoulant en 154 secondes.

Volume en centimètres cubes 1	Temps en secondes 2	Essais avec l'air 3	NaOH N/10 4	$KMnO^4$ N/10 5	$\frac{Az}{O}$ 6	Air mélangé d'azote 7	NaOH N/10 8	$KMnO^4$ N/10 9	$\frac{Az}{O}$ 10
1	0,2	1	28,5	54,7	1,05	21	20,5	39	1,05
2	0,4	2	30	57,7	1,05	22	21,5	41,5	1,04
3	0,6	3	31,5	59,2	1,06	23	22,7	44,2	1,02
4	0,8	4	32,2	59,7	1,08	24	24,7	46,7	1,05
5	1,0	5	33,7	61,2	1,09	25	25,2	48,5	1,04
6	1,2	6	34,2	61,2	1,11	26	26	49,5	1,05
7	1,4	7	35	62,7	1,12	27	27,2	51,2	1,06
8	1,6	8	36,25	63,5	1,14	28	27,7	53	1,05
9	1,8	9	37	64,2	1,15	29	28,7	54,3	1,06
10	2,0	10	37,5	63,2	1,18	30	29,2	55	1,06
12,5	2,5	11	38,5	64,2	1,19	31	30,2	56,5	1,07
15	3,0	12	39	61,7	1,24	32	32,5	58,2	1,11
17,5	3,5	13	39	60,2	1,29	33	33,2	59,5	1,12
20	4	14	40	60,5	1,32	34	33,2	59	1,13
22,5	4,5	15	39,7	59	1,35	35	34,2	60,2	1,14
25	5,0	16	40	57,7	1,39	36	34,7	60,5	1,15
50	10	17	39	50,2	1,55	37	37,0	59,7	1,23
75	15	18	39,7	48	1,65	38	37,5	56,2	1,33
100	20	19	39,7	46,7	1,70	39	36,7	53	1,38
	80	20	40,7	42,5	1,90				

Au bout de ce temps, le rapport Az : O n'était encore que 1,92, ce qui permet de supposer que la transformation complète en AzO^2 aurait demandé au moins 100 secondes. On voit ici de nouveau (colonne 4) que la quantité de gaz absorbé croît à mesure que la proportion de AzO^2 augmente, ceci vérifie la règle suivant laquelle la soude absorbe plus facilement AzO^2 que Az^2O^3. La proportion de gaz non absorbé qui était de 40 % au début s'est abaissée peu à peu à 20 %.

Si nous passons à la série d'expériences effectuées avec de l'air à 10 % d'oxygène, ce qui correspond aux conditions régnant dans les chambres de plomb, nous voyons que le temps au bout duquel l'oxydation de AzO en Az^2O^3 est complète n'est pas inférieur à 3 secondes. Ce n'est qu'à partir de ce moment que le rapport Az : O commence à augmenter nettement. L'oxydation ultérieure de Az^2O^3 ne devient manifeste que dans l'essai 32 ; au bout de 20 secondes il n'y a eu que la moitié de transformé en AzO^2. On peut admettre avec certitude qu'au bout de 300 secondes, soit 5 minutes, la formation de AzO^2 n'est pas encore complète.

On voit par là que le temps nécessaire pour que la réaction s'effectue dans l'atmosphère des chambres de plomb est très considérable. Or, comme nous avons déjà établi que l'acide sulfureux agit rapidement sur l'acide azoteux, il est bien difficile d'admettre que cette réaction attende pour se produire que Az^2O^3 se soit à son tour oxydé en AzO^2. On est au contraire en droit de supposer que AzO^2 ne peut se former que dans les dernières portions des chambres de plomb, là où les gaz ne renferment presque plus d'acide sulfureux ; cette opinion était autrefois celle de Lunge lui-même mais il l'a combattue depuis.

On peut affirmer par-dessus toute chose que la façon dont l'oxyde azotique se comporte vis-à-vis de l'air n'est nullement en contradiction avec ma théorie du procédé des chambres de plomb. Cette théorie est basée sur la présence de l'acide azoteux et, effectivement, les gaz des chambres renferment une forte proportion de Az^2O^3.

Il est maintenant permis de répondre à la question accessoirement posée de savoir si l'oxyde azotique, obtenu en soumettant l'air aux décharges électriques, peut être quantitativement transformé en nitrite. Cette transformation est théoriquement possible ; il suffit de construire les appareils de telle façon que l'anhydride azoteux provenant de l'oxydation de AzO soit absorbé environ une seconde après la formation de ce dernier. Et il y a peut-être lieu de recommander l'emploi du carbonate de soude comme absorbant, au lieu de la soude caustique qui fournit toujours un peu d'azotate, même lorsque les gaz renferment de l'oxyde azotique non transformé. Il semble que le développement de ce procédé doit suivre la marche tracée depuis 20 ans par l'électrolyse des chlorures alcalins. On étudia d'abord les méthodes permettant de préparer par électrolyse la potasse caustique, produit d'une consommation limitée mais se vendant cher, et lorsqu'on se trouva en possession de ces procédés, il arriva que la soude caustique, qui est un produit de très grande consommation, pouvait, elle aussi, être obtenue économiquement par cette voie. Les techniciens qui étudient la combustion de l'azote de l'air comme moyen de production de l'oxyde azotique ne doivent pas oublier que le nitrite possède une valeur deux ou trois fois plus grande que le nitrate. Une fois que la consommation mondiale de nitrite, que j'évalue à plus de 2 millions de francs, sera assurée par un produit fabriqué en partant de l'air, l'extension de ce procédé à la production des azotates se fera d'elle-même.

En réalité, ce qui précède suppose que l'oxydation de l'oxyde azotique s'effectue dans les mêmes

conditions lorsque l'air contient une proportion variable d'humidité que lorsqu'il a été desséché par l'acide sulfurique à 50° Bé. Au cours de toutes mes expériences, j'ai dû observer cette condition, car je voulais appliquer directement leurs résultats aux chambres de plomb où les gaz sont toujours très secs, puisqu'ils sont constamment en contact avec l'acide à 50° qui s'y précipite en pluie continuelle. Je tiens cette supposition pour sous-entendue; mais comme Lunge est d'une opinion différente sur ce point, je dois revenir encore sur cette question. Lunge et Berl (1) croient avoir démontré que, contrairement à mes indications, l'oxyde d'azote mélangé d'air ou d'oxygène se transforme facilement en acide azotique, en présence d'une certaine quantité d'eau. Malheureusement, leurs expériences n'ont rien à avoir avec les miennes (2), car ils ne tiennent pas un compte exact des conditions dans lesquelles j'ai opéré. Dans un ballon d'un litre, j'ai mélangé sur la cuve à eau 40 centimètres cubes d'oxyde azotique avec des quantités croissantes d'air; le ballon a été *aussitôt* bouché et agité avec l'eau qu'il contenait, car ce que je me proposais de rechercher, c'est ce qui se forme rapidement aux dépens de AzO dans ces conditions. Lunge et Berl laissent le mélange gazeux pendant plusieurs heures en contact avec l'eau ; ils trouvent alors qu'il est presque complètement transformé en acide azotique, ce qui est d'ailleurs connu depuis longtemps. Et, partant de là, Lunge prétend que mon indication, d'après laquelle il se forme un mélange équimoléculaire d'acide azoteux et d'acide azotique est complètement erronée. Il est tout naturel que Lunge ait obtenu des résultats différents des miens puisqu'il a opéré dans des conditions différentes. Si Lunge et Berl ont complètement transformé AzO en acide azotique. ce n'est pas parce que ce corps se forme directement lorsque l'oxyde azotique se trouve en présence de l'eau ; c'est parce qu'il s'est formé d'abord un mélange de peroxyde d'azote et d'air qui ne peut fournir autre chose que $HAzO^3$ lorsqu'on le laisse tranquillement en présence d'eau, que ce soit peu ou beaucoup. La surface de l'eau, en contact avec AzO^2 dissout ce gaz en formant une solution aqueuse d'acide azotique et d'acide azoteux. Cette solution se concentre de plus en plus jusqu'au moment où elle atteint le point où la solution d'acide azoteux ne peut plus subsister et se décompose, comme on le sait, en acide azotique et AzO. Ce dernier vient en contact avec les gaz contenant de l'air, s'oxyde de nouveau en donnant finalement AzO^2 et le jeu de réactions recommence de nouveau ; il a naturellement pour résultat la formation d'acide azotique.

Mais ce résultat final n'est pas ce qui m'importe. Ce que je voulais savoir, c'est ce qui se forme *immédiatement*. C'est pourquoi j'ai mis l'oxyde azotique en contact avec une quantité insuffisante d'air et j'ai agité aussitôt avec beaucoup d'eau. Ce n'est pas parce que je supposais que AzO pouvait s'oxyder autrement en présence de beaucoup d'eau qu'en l'absence de celle-ci, c'est parce que je voulais préserver le produit de l'oxydation de toute oxydation ultérieure en le dissolvant rapidement dans l'eau. Et j'ai ainsi obtenu, comme je m'y attendais, exclusivement de l'acide azoteux. Il est certain que ceci ne prouve rien en ce qui concerne les réactions s'accomplissant dans les chambres de plomb ; mais cela permet de supposer avec quelque raison qu'il se forme également de l'acide azoteux aux dépens de l'oxyde azotique dans mon expérience fondamentale du procédé des chambres de plomb réalisée dans un vase où l'oxydation est effectuée par une quantité d'air insuffisante.

Mais, si l'on passe d'un manque d'air à un excès, on observe un phénomène inattendu ; la solution aqueuse renferme alors une molécule $HAzO^3$ pour chaque molécule $HAzO^2$, ce qui prouve que l'eau n'a absorbé que AzO^2 alors que le mélange gazeux renferme, d'après tout ce que nous savons maintenant, AzO^2 et Az^2O^3. Je considère, encore aujourd'hui, ce phénomène comme très remarquable ; mais je pense qu'il est en parfaite concordance avec la façon dont la soude elle-même se comporte. Ce réactif absorbe lui aussi AzO^2 plus facilement que Az^2O^3. Pourquoi l'eau ne se comporterait-elle pas de même ? Elle n'emprunte au mélange gazeux que AzO^2 qui est le plus facilement absorbable, au fur et à mesure qu'il se forme ; de nouvelles quantités de ce gaz lui sont fournies en peu de temps et au bout d'une ou deux minutes, la réaction est terminée. Si l'on analyse alors la solution aqueuse, on trouve naturellement une molécule $HAzO^3$ pour une molécule $HAzO^2$.

Lunge a démontré autrefois (3) que l'oxyde azotique et l'oxygène, mis au contact de l'acide sulfurique concentré, ne fournissent que de l'acide nitrosulfonique, c'est-à-dire une solution de Az^2O^3 dans l'acide sulfurique. Ce résultat s'explique d'une façon analogue ; l'acide sulfurique étant un très bon dissolvant de Az^2O^3, il préserve ce corps d'une oxydation ultérieure en le transformant en acide nitrosulfurique. Mais si le mélange de gaz n'est pas mis au contact de l'acide par agitation, il se forme rapidement à la surface de celui-ci une couche saturée d'acide nitrosulfonique et l'oxydation de AzO continue à progresser jusqu'à ce qu'il soit transformé en AzO^2.

Il ressort de là que l'oxydation de l'oxyde azotique par l'oxygène ou par l'air s'effectue toujours de la même façon, que le mélange gazeux soit très sec (acide sulfurique concentré) moyennement sec (acide à 50° Bé) ou saturé de vapeur d'eau. Il se forme d'abord Az^2O^3 ; en présence d'acide sulfurique concentré, ce gaz se dissout sous forme d'acide nitrosulfonique. Il se forme ensuite AzO^2 ; si l'on agite le mélange gazeux avec de l'eau, ce peroxyde d'azote se dissout en donnant $HAzO^3$ et $HAzO^2$. Mais si AzO^2 reste pendant longtemps au contact de l'eau tranquille, l'acide azoteux formé à sa surface se décompose en acide azotique et AzO ; ce dernier s'oxyde de nouveau et, finalement, on ne trouve que de l'acide azotique dans la solution.

* * *

Le problème relatif aux produits d'oxydation de l'oxyde azotique se trouve donc ainsi résolu, du moins en ce qui concerne ses applications techniques à l'explication du procédé des chambres de plomb, la régénération de l'acide azotique et sa préparation à partir de l'air, etc., etc. Mais, au point de vue

(1) *Chem. Ztg.*, **1904**, p. 1243.
(2) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 161.
(3) *Berl. Ber.*, XVIII, p. 1388 (**1885**).

scientifique, la question est loin d'être épuisée. Mes longues recherches sur les oxydes d'azote m'ont naturellement fourni l'occasion de me préoccuper de leur constitution et de leur mode de formation. Je me propose d'exposer ici mes vues sur ces questions, mais je tiens avant tout à faire remarquer qu'il ne s'agit que d'hypothèses que l'on peut à volonté réfuter ou admettre. Quelle que soit l'opinion que l'on ait, cela ne saurait rien changer au fait établi : l'oxyde azotique s'oxyde d'abord rapidement pour donner Az^2O^3 et lentement ensuite pour former AzO^2.

Au milieu de tous les problèmes soulevés par l'étude de l'oxyde azotique, se pose toujours la question suivante : Az^2O^3 peut-il exister à l'état gazeux ? Autrefois, on répondait affirmativement à l'unanimité, maintenant, on répond négativement avec un même ensemble. Les expériences précédentes qui démontrent que l'oxydation de AzO en AzO^2 s'effectue en passant par Az^2O^3 peuvent venir en aide pour résoudre cette question. Elles tendent à nous faire croire de nouveau à l'existence de Az^2O^3 à l'état gazeux. Car, comment expliquer l'infléchissement brusque de la courbe construite pour représenter l'oxydation de AzO, si Az^2O^3 n'est pas stable, tout au moins un certain temps ?

Mais il existe encore un autre fait tendant à prouver que Az^2O^3 n'est pas seulement stable pendant un certain temps, mais qu'il l'est d'une façon durable et même qu'il se forme par simple mélange de AzO et AzO^2. Ce fait, c'est que le mélange de ces deux gaz se comporte exactement, au point de vue chimique, comme Az^2O^3. Ce fait, Lunge l'a affirmé depuis plusieurs années, mais je dois avouer que j'avais eu toujours quelques doutes sur son exactitude ; ces doutes ont été levés par les dernières expériences que j'ai faites. Il n'y a rien de surprenant à ce que AzO et AzO^2 se dissolvant simultanément dans l'acide sulfurique concentré fournissent de l'acide nitrosulfonique comme le ferait Az^2O^3. En effet, l'oxyde azotique réduit facilement un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentré à l'état d'acide nitrosulfonique. On peut donc admettre, si l'on veut, que AzO^2 ne se combine pas avec AzO, mais que le premier se dissout sous forme d'acide azotique et d'acide nitrosulfonique et que AzO réduit aussitôt l'acide azotique ou acide nitrosulfonique dans la solution riche en acide sulfurique. Le résultat final est exclusivement de l'acide nitrosulfonique exactement comme si le mélange gazeux avait renfermé Az^2O^3.

Mais il est très surprenant que le même mélange gazeux, $AzO + AzO^2$, se dissolve dans la soude caustique en fournissant presqu'exclusivement du nitrite et qu'il se comporte ainsi comme Az^2O^3. Nous savons en effet que Az^2O^3 ne donne jamais uniquement du nitrite lorsqu'il se dissout dans la soude, mais toujours un peu de nitrate. L'explication de tout à l'heure est inacceptable ici ; en effet, AzO n'agissant ni sur le nitrite, ni sur le nitrate, si l'on admet que AzO^2 se dissolve seul dans la soude en donnant un mélange équimoléculaire $NaAzO^2 + NaAzO^3$, on doit s'attendre à ce que l'oxyde azotique traverse le liquide sans subir aucune altération. Or, l'expérience montre qu'au lieu d'obtenir un mélange équimoléculaire des deux sels, on obtient environ 90 % de nitrite et 10 % de nitrate. Pour établir ce fait d'une façon irréfutable, nous avons modifié l'appareil ayant servi à l'oxydation de AzO en nous servant de 3 tubes x, y et z disposés à intérieur de l'éprouvette comme il a, déjà été décrit. Pour une même longueur, la capacité des tubes x et y étant de 120 centimètres cubes, celle de z n'est que de 60 centimètres cubes. Les tubes x et y sont remplis d'oxyde azotique, z d'oxygène. Par des essais préalables, on commença par déterminer la capacité à donner au tube réunissant x et z pour que la réaction s'effectue suivant l'équation $2AzO + O^2 = 2AzO^2$ et que le peroxyde d'azote formé puisse être absorbé par la soude aussitôt après sa formation. Les premiers essais permirent de constater de nouveau la formation de Az^2O^3 mais, après interposition d'une longueur de tube correspondant à 15 secondes, l'analyse indiqua que le rapport Az : O était presque égal à 2, ce qui prouve que la transformation en AzO^2 était sensiblement complète. (La réaction est plus rapide qu'avec le mélange de 1 volume AzO et 5 volumes O, car il se produit ici un très fort échauffement.) Le tube y amenant un courant d'oxyde azotique fut relié à l'extrémité du tube dans lequel AzO et O avaient réagi et les trois gaz furent déplacés en courant régulier par de l'acide sulfurique Lorsqu'on fait écouler cet acide, on déplace donc 120 centimètres cubes AzO et 60 centimètres cubes O ; au bout de 15 secondes, temps nécessaire à la formation de AzO^2, ces gaz sont mélangés à nouveau avec 120 de AzO. Le schéma ci contre permet de se rendre compte facilement du dispositif employé.

Au point q une molécule AzO^2 est mélangée avec une molécule AzO. Par absorption dans 100 centimètres cubes de soude décinormale, on peut étudier comment ce mélange se comporte soit aussitôt après sa formation, soit quelque temps après ; il suffit pour cela d'interposer en q un tube de longueur variable.

Les résultats obtenus sont très remarquables. Le même gaz qui se dissolvait dans la soude avec le rapport Az : O = 1,91 se dissout avec le rapport Az : O = 1,23 une seconde après que l'oxyde azotique est mélangé à AzO^2 ; au bout de 5 secondes, on a Az : O = 1,26 et au bout de 10 secondes, 1,28. Le gaz se comporte donc comme s'il s'était formé un mélange de 4 Az^2O^3 avec 1 AzO^2. Il semble que la combinaison, si toutefois elle s'effectue, a lieu avec une extrême rapidité, car 10 secondes ne représentent aucun progrès par rapport à 1 seconde, mais plutôt un petit recul qui peut cependant provenir d'une erreur expérimentale.

Si l'on ne veut pas admettre que, dans cette expérience, AzO^2 et AzO se sont combinés pour former Az^2O^3, il ne reste qu'une supposition à faire pour expliquer ces résultats. C'est d'admettre que AzO^2 fournit en se dissolvant dans la soude un produit primaire différent de $NaAzO^3 + NaAzO^2$ et que ce produit possède la propriété d'une part de se transformer rapidement en nitrite et nitrate, d'autre part, d'être réduit par AzO aussi longtemps qu'il n'est pas transformé. Dans ce cas, il y aurait lieu de s'attendre à ce que le rapport Az : O se rapproche de la valeur 2 lorsqu'on augmente la distance séparant les molécules AzO^2 et AzO. Car la conséquence de cet éloignement serait de retarder l'action réductrice de AzO sur ce produit hypothétique par rapport à la rapidité qu'elle possède pour un mélange uniquement composé de AzO^2 et AzO sous la pression atmosphérique. Pour nous rendre compte de cette influence, nous avons fait quelques expériences complémentaires en faisant arriver par un tube

un courant très rapide d'azote. Le mélange renfermant 1 volume AzO^2, 1 volume AzO et environ 20 volumes Az a été dirigé dans la soude caustique. On a trouvé que dans ces conditions le rapport Az : O, loin d'être plus grand que tout à l'heure, était même sensiblement plus petit : 1,15 au bout d'une seconde et 1,12, au bout de 2 secondes.

Il existe un autre moyen pour prouver que AzO^2 se dissolvant dans la soude ne fournit pas un premier produit différent du mélange de nitrite et nitrate. Dans un ballon d'un litre muni d'un bouchon à deux trous, on introduit 100 centimètres cubes de soude décinormale et une ampoule renfermant environ 0,3 gr. de Az^2O^4. On déplace l'air du ballon par un courant d'hydrogène, on remplace celui-ci par de l'oxyde azotique puis on brise l'ampoule par une vive agitation. L'oxyde azotique se trouve donc mis en contact direct avec la soude au moment même où elle a dissous Az^2O^4 ; il a donc l'occasion d'exercer son action réductrice sur le premier produit de cette dissolution, en supposant ce produit hypothétique différent de $NaAzO^3 + NaAzO^2$. L'analyse de la solution de soude, effectuée après avoir déplacé AzO par un courant d'hydrogène, a exigé dans deux expériences successives 222 centimètres cubes et 225,2 c. c. de soude décinormale puis 253,4 c. c. et 262 centimètres cubes de permanganate décinormal. Ces résultats sont rapportés à la molécule Az^2O^4 = 0,92 gr. ; les chiffres théoriques correspondants sont 200 centimètres cubes de soude et 200 centimètres cubes de permanganate. La valeur du rapport Az : O est ici 1,74 et 1,72 ; la majeure partie de Az^2O^4 s'est dissout sous forme de nitrate et de nitrite. Or, si l'oxyde azotique avait exercé une action réductrice sur le produit hypothétique de la dissolution de Az^2O^4 dans la soude, on aurait dû trouver 400 centimètres cubes NaOH et 800 c. c. $KMnO^4$; le rapport Az : O serait devenu égal à 1. Une faible action dans ce sens a bien pu être constatée ; une molécule AzO^2 sur 10 a réagi avec AzO. Mais ceci est facile à expliquer en admettant que 10 °/₀ environ de Az^2O^4 se gazéfient avant de se dissoudre dans la soude, arrivent en contact avec AzO et sont absorbés sous forme de Az^2O^3.

Quelle est la conclusion que nous devons tirer de toutes ces expériences ? Le peroxyde d'azote se dissout bien dans la soude sous forme d'un mélange équimoléculaire de nitrate et de nitrite, comme on l'a toujours admis, et non sous une autre forme. L'oxyde azotique n'agit pas sur un tel mélange. Et lorsque l'on dirige simultanément AzO^2 et AzO dans la soude, on obtient presque exclusivement du nitrite. Les faits se passent comme si AzO^2 avait formé du nitrate et du nitrite et que AzO ait réduit le premier. Mais une telle réduction est impossible ; il ne reste donc plus qu'à admettre que AzO^2 *et* AzO *se sont préalablement combinés en donnant* Az^2O^3.

Nous voilà donc amenés de nouveau à conclure que Az^2O^3 existe à l'état gazeux. L'étude de la vitesse d'oxydation de AzO par un excès d'oxygène nous a déjà amenés à la même conclusion. Le seul fait qui aille à l'encontre de cette conclusion, c'est l'observation de Ramsay et Cundall : le mélange de AzO et AzO^2 n'éprouve aucune contraction, comme l'exigerait la loi d'Avogadro, si l'on admet que ces deux gaz se combinent pour donner Az^2O^3. Ramsay et Cundall concluent de là que cette combinaison ne s'effectue pas ; j'ai démontré plus haut qu'elle s'effectue : *l'hypothèse d'Avogadro est donc fausse.*

Cette proposition tend à détruire une des lois fondamentales de la chimie moderne et, ce qu'il y a de plus grave, c'est que l'on ne sait par quoi la remplacer. Mais je tiens à faire remarquer que je ne suis pas le premier à m'attaquer à elle. Il y a une cinquantaine d'années, cette base initiale occupait le premier plan et au moment même où la théorie d'Avogadro était généralement admise, quelques contradictions lui furent opposées. On démontra que la valeur d'une série de substances telles que le sel ammoniac, le pentachlorure de phosphore, etc., occupe un volume double de celui qui est indiqué par la loi d'Avogadro, ce qui est précisément le cas de notre gaz Az^2O^3. A la vérité, les partisans de cette loi purent toujours démontrer que toutes les substances possédant une densité de vapeur anormale sont dissociées On a démontré que la vapeur de sel ammoniac renferme du gaz ammoniac et du gaz chlorhydrique libre, que la vapeur du pentachlorure de phosphore contient du chlore et du trichlorure et les contradicteurs se sont tus peu à peu. Mais il faut bien remarquer qu'on n'a jamais démontré jusqu'à ce jour que la vapeur de sel ammoniac est *complètement* scindée en AzH^3 et HCl, que la vapeur de PCl^5 est totalement dissociée en PCl^3 et Cl^2 ; or, cette démonstration est indispensable pour expliquer irréfutablement les densités anormales de vapeur observées. A proprement parler, la paix n'a jamais été faite entre les partisans et les contradicteurs de la théorie d'Avogadro, bien qu'un armistice tacite ait été observé depuis longtemps.

L'anhydride azoteux gazeux est une substance qui, à la température ordinaire, est très proche de la dissociation, je veux bien le reconnaître. Si l'on admet que AzO et AzO^2 ne sont liés que par une faible affinité, il est facile d'expliquer que, lors de l'absorption de Az^2O^3 par la soude une petite fraction de Az^2O^3 se décompose en AzO^2 et AzO et que ce dernier se dégage tel quel. Mais on a vu que son degré de dissociation n'est pas augmenté par dilution au moyen d'un gaz indifférent (azote), ce qui prouve qu'il n'est pas dissocié. Au contraire, après dilution par l'air ou l'azote, Az^2O^3 se dissout plus légèrement dans la soude, ce qui prouve que sa décomposition est plus faible que sans cette dilution. Mais nous avons vu qu'il était complètement impossible que Az^2O^3 soit complètement dissocié en AzO^2 et AzO, cependant, le gaz prend un volume égal à celui qu'il occuperait s'il en était ainsi. Nous sommes donc amenés à supposer qu'il existe pour les gaz des associations de molécules comparables à celles qui existent entre les corps solides et leur eau de cristallisation ; ces combinaisons de deux molécules, qui sont ici AzO et AzO^2, se comportent, au point de vue chimique, comme une molécule unique mais, au point de vue physique, comme deux molécules ; par suite, elles occupent le même espace qui suffirait à 2 molécules gazeuzes dans les mêmes conditions.

Il semble que les densités de vapeur inférieures à la normale ne se rencontrent que parmi les associations moléculaires dont les éléments ne possèdent qu'une très faible affinité réciproque et peuvent se séparer complètement l'un de l'autre sous l'action d'une faible influence. Cette dissociation partielle a déjà été démontrée pour les vapeurs de chlorure d'ammonium et le pentachlorure de phosphore. Pour l'anhydride azoteux, on peut prouver que la tendance de AzO^2 à se liquéfier à 0°, tandis que AzO

reste gazeux à cette température, suffit à séparer ces deux molécules l'une de l'autre. Mes expériences personnelles confirment sur ce point les indications de Lunge et Porschnew sur les propriétés de Az^2O^3 liquéfié.

On a préparé Az^2O^3 en faisant réagir 100 litres d'oxyde azotique et 25 litres d'oxygène. Ces gaz contenus dans un gazomètre divisé en deux parties étaient obtenus en courants très réguliers correspondant exactement à 4 volumes AzO et 1 volume O^2 ; le dispositif employé était entièrement analogue à celui de l'appareil décrit pour l'étude de cette réaction. Les gaz, séchés par passage à travers des tubes de plusieurs mètres de longueur garnis de chlorure de calcium, étaient d'abord refroidis par un serpentin en verre plongé dans la glace puis condensé dans un ballon à distillation fractionnée fortement refroidi par l'éther et l'anhydride carbonique solide.

Dans ces conditions, la condensation est pour ainsi dire complète et elle fournit un liquide d'une belle couleur bleu indigo. Le ballon fut ensuite enlevé et plongé dans l'eau à 30° environ, après l'avoir muni d'un thermomètre. La distillation commença aussitôt et l'on put constater, conformément aux résultats de Lunge et Porschnew, que Az^2O^3 ne distille pas tel quel, mais qu'il se décompose. La température de la vapeur monte au fur et à mesure que la distillation progresse et le thermomètre ne reste jamais longtemps fixe. Au début, il ne se dégage presque que de l'oxyde azotique qui se charge de plus en plus de peroxyde ; la couleur du liquide passe du bleu au vert et, finalement, il reste du peroxyde d'azote incolore Az^2O^4 bouillant à 25°.

Cette décomposition de Az^2O^3 pendant sa distillation est un des principaux arguments sur lesquels Lunge s'appuie pour affirmer que l'anhydride azoteux n'existe pas à l'état gazeux. Je ne puis partager cette façon de voir ; il existe un grand nombre de substances qui ne peuvent être distillées sans décomposition à la pression atmosphérique et qui sont cependant très stables à l'état gazeux, même à température très élevée. Tels sont, par exemple, l'eau oxygénée et l'ozone. Mais la décomposition pendant la distillation est un indice qui prouve que les forces qui lient la molécule Az^2O^3 sont très faibles.

J'ai même des raisons pour croire qu'il existe dans le cadre même de cette étude d'autres associations moléculaires analogues à celle dont j'admets l'existence entre AzO et AzO^2. C'est ainsi que je crois que le gaz AzO^2 est susceptible de former avec l'oxygène une combinaison très instable, capable de céder son oxygène aux corps très facilement oxydables et en particulier au chlorure stanneux. J'ai démontré l'année dernière (1) que le chlorure stanneux réduit exactement l'acide azoteux à l'état d'oxyde azoteux. Il est facile de démontrer qu'il agit de même sur le peroxyde d'azote, suivant l'équation :



$$Az^2O^4 + 3\,SnCl^2 + 6\,HCl = Az^2O + 3\,SnCl^4 + 3\,H^2O$$

Il suffit pour cela d'introduire dans un flacon un volume connu de liqueur normale de $SnCl^2$ avec une ampoule de Az^2O^4, de faire le vide, de briser l'ampoule par agitation et, finalement, de titrer l'excès de chlorure stanneux par l'iode. Dans ces conditions l'oxydation de $SnCl^2$ s'effectue exactement suivant la réaction ci-dessus. Répétons l'expérience comme il suit : introduisons une ampoule de 0,4 gr. Az^2O^4 dans un flacon sec d'un litre, rempli d'oxygène, fermons ce flacon par un bouchon de caoutchouc portant un tube à robinet et abaissons la pression à 600 millimètres de mercure en reliant ce robinet à une trompe à eau. Le robinet étant refermé, agitons le flacon pour briser l'ampoule puis aspirons 100 centimètres cubes de liqueur normale de chlorure stanneux dans le flacon en continuant à agiter pour absorber les vapeurs rouges. Le titrage du chlorure stanneux résiduel montre que la portion oxydée est beaucoup plus forte que celle qui correspond à la réaction ci-dessus. Même en tenant compte de la petite quantité de chlorure stanneux oxydée par une agitation de même durée avec de l'oxygène, l'oxydation observée correspond toujours à ce qu'elle aurait été si le flacon avait renfermé un composé compris entre Az^2O^5 et Az^2O^6, au lieu de Az^2O^4.

On arrive absolument au même résultat lorsqu'on fait barboter dans la solution de $SnCl^2$ un courant gazeux obtenu en mélangeant 1 volume d'oxyde azotique et 5 volumes d'oxygène ; au bout de 25 secondes de contact, c'est-à-dire au moment où sa dissolution dans la soude étendue indique qu'on a formé AzO^2, la quantité de $SnCl^2$ oxydée est aussi grande que si la composition du gaz était comprise entre Az^2O^5 et Az^2O^6. Si l'on tient compte des pertes par absorption dans l'acide sulfurique ou la soude constatées précédemment, que l'on peut évaluer à 10 %, il est vraisemblable que le gaz rouge qui est le produit final de l'action de 1 volume AzO sur 5 volumes d'oxygène possède la composition brute AzO^3. D'après ma façon de voir, sa constitution serait $Az^2O^4 + O^2$ ou $2\,AzO^2 + O^2$; il serait le résultat de l'agrégation moléculaire de 1 Az^2O^4 ou 2 AzO^2 avec O^2. Le volume occupé par cette agrégation (ou sa densité de vapeur) est égal à celui qu'occuperaient 2 ou 3 molécules indépendantes, mais la façon dont elle se comporte vis-à-vis de certains agents très oxydables tels que $SnCl^2$ démontre que ces molécules possèdent une certaine cohésion. Au contraire, mis en présence de l'acide sulfurique ou de la soude, ce corps $2\,AzO^2 + O^2$ se décompose facilement ou assez facilement en 2 AzO^2 et O^2.

Le même dispositif expérimental permet de fournir un nouvel exemple de la formation d'un corps analogue. Si l'on dirige le mélange de 1 volume AzO et 5 volumes d'oxygène, un cinquième de seconde après sa constitution, c'est-à-dire juste au moment où la formation de Az^2O^3 est terminée, dans le chlorure stanneux, on trouve que la quantité de chlorure oxydée correspond à un terme moyen entre Az^2O^4 et Az^2O^5. On peut à bon droit élever cette valeur à Az^2O^5 et on arrive alors à conclure que la combinaison qui se forme en un cinquième de seconde par l'action d'un excès d'oxygène sur AzO n'est pas Az^2O^3 mais en réalité Az^2O^5. Il est bien évident que cette combinaison qui se dissout exactement dans l'acide sulfurique et à peu près exactement dans la soude comme si elle était Az^2O^3 n'a rien de commun avec l'anhydride de l'acide azotique ; c'est une combinaison moléculaire $Az^2O^3 + O^2$.

(1) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 173.

Aujourd'hui comme il y a un an (1) ces résultats expérimentaux me mettent involontairement sur la voie de l'acide perazotique et des oxydes supérieurs de l'azote, $Az^2O^4 + O^2$ et $Az^2O^3 + O^2$ et aujourd'hui comme alors la même question se pose devant moi : tout le procédé des chambres de plomb ne reposerait-il pas, finalement, sur une simple oxydation de SO^2 par les molécules d'oxygène faiblement combinées à Az^2O^3 et Az^2O^4, molécules qui possèdent peut-être la propriété d'oxyder l'acide sulfureux, alors que celles de l'oxygène ordinaire ne la possèdent pas ? Autrefois, on aurait dit que l'oxygène était devenu *actif* et on aurait posé la question comme il suit : l'anhydride azoteux et le peroxyde d'azote ne sont-ils pas susceptibles de rendre l'oxygène *actif* au point de pouvoir oxyder non seulement le chlorure stanneux mais aussi le gaz sulfureux ? Maintenant que nous savons que cette apparente modification des propriétés de l'oxygène est toujours due à la formation de peroxydes instables qui se forment, dans tous les cas que l'on a pu étudier de près, par addition de la molécule complète O^2, nous devons tenir compte des associations moléculaires $Az^2O^3 + O^2$ et $Az^2O^4 + O^2$, bien que leur densité ne corresponde pas à l'hypothèse d'Avogadro.

Engler et Weissberg se sont posé la même question, bien que sous une autre forme, et ils ont une tendance à répondre affirmativement (2). Ne connaissant pas l'existence des combinaisons instables de Az^2O^3 et Az^2O^4 avec O^2, ils admettent que c'est l'oxyde le plus élevé connu qui est capable de fixer l'oxygène sur SO^2, c'est-à-dire AzO^2 ou Az^2O^4.

Nous pouvons maintenant répondre à cette question, en nous basant sur nos recherches expérimentales. Si les combinaisons moléculaires $Az^2O^3 + O^2$ et $Az^2O^4 + O^2$ agissent sur l'acide sulfureux comme sur le chlorure stanneux, on doit obtenir une quantité correspondante d'acide sulfurique lorsqu'on agite dans un flacon une solution d'acide sulfureux avec du peroxyde d'azote et de l'oxygène. Pour s'en assurer, on plaça dans un flacon d'un litre rempli d'oxygène une ampoule renfermant 0,292 gr. de Az^2O^4, on abaissa la pression à 600 millimètres environ et l'on agita vivement. L'ampoule se brisa, les vapeurs rutilantes se répandirent rapidement dans le flacon, on aspira alors dans celui-ci 100 centimètres cubes d'une liqueur double normale d'acide sulfureux. Après agitation prolongée jusqu'à disparition des vapeurs rouges, la liqueur fut mise à bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfureux, puis refroidie et précipitée par la benzidine (3) et le précipité fut titré par la soude décinormale. Résultat 140 centimètres cubes soit, rapporté à la molécule.

$Az^2O^4 = 0{,}92$ gr., 441,2 c. c. NaOH N/10

D'après l'équation :



$$Az^2O^4 + O^2 + 5\,SO^2 = Az^2O + 5\,SO^3$$

on aurait dû trouver 1000 centimètres cubes de soude décinormale. Donc l'oxygène additionnel du corps $Az^2O^4 + O^2$ n'agit pas sur l'acide sulfureux, tandis qu'il oxyde $SnCl^2$ comme nous l'avons vu. Mais il y a plus ; d'après l'équation :



$$Az^2O^4 + 3\,SO^2 = Az^2O + 3\,SO^3$$

on aurait dû trouver 600 centimètres cubes de soude. Ceci n'est pas encore le cas présent, car on n'a *trouvé que 441 centimètres cubes soit 10 %, de plus que la quantité de 400 centimètres cubes correspondant* à la réaction

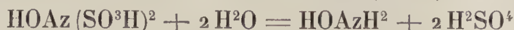


$$Az^2O^4 + 2\,SO^2 = 2\,AzO + 3\,SO^3$$

L'existence de cette réaction est cependant exclue dans ce cas, car, à la fin de l'agitation, le flacon renfermait encore de l'oxygène et l'oxyde azotique donne des vapeurs rutilantes avec l'oxygène ; or, on a agité jusqu'à disparition des vapeurs rouges. Il n'est donc pas douteux que Az^2O^4 s'il a toutefois agi comme *oxydant* a été réduit au moins à l'état d'oxyde azoteux en cédant 3 atomes d'oxygène. Mais l'acide sulfureux n'a fixé que 10 % d'oxygène en plus de 2O. Si l'on veut maintenir l'hypothèse d'une *oxydation* de l'acide sulfureux, on doit donc présumer que Az^2O^4 s'est d'abord transformé en Az^2O^3 en perdant 1 atome d'oxygène et sans que celui-ci produise une oxydation de l'acide sulfureux et qu'ensuite Az^2O^3 n'a cédé que 2O à $2SO^2$ pour se réduire lui-même à l'état de Az^2O. Cette supposition est vraiment très peu plausible ; il est beaucoup plus simple d'admettre que Az^2O^4 n'a pas agi comme un oxydant sur SO^2 mais qu'il s'est simplement dissous dans l'eau présente en donnant $HAzO^3$ et $HAzO^2$. Ce dernier a alors agi sur l'excès d'acide sulfureux comme je l'ai montré autrefois (4) ; ou bien il s'est formé de l'acide hydroxylamine disulfonique qui se décompose par ébullition en hydroxylamine et acide sulfurique (2 molécules) :

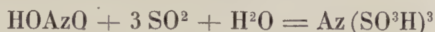


$$HOAzO + 2\,SO^2 + H^2O = HOAz\,(SO^3H)^2$$

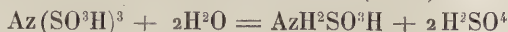


$$HOAz\,(SO^3H)^2 + 2\,H^2O = HOAzH^2 + 2\,H^2SO^4$$

Ou bien, il s'est formé de l'acide nitrile-sulfonique, lequel par ébullition fournit encore 2 molécules d'acide sulfurique et de l'acide amidosulfonique :



$$HOAzO + 3\,SO^2 + H^2O = Az\,(SO^3H)^3$$



$$Az\,(SO^3H)^3 + 2H^2O = AzH^2SO^3H + 2\,H^2SO^4$$

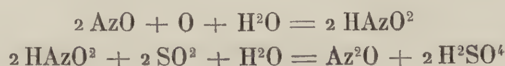
Nous voyons ainsi que même lorsqu'on offre à l'acide sulfureux le peroxyde d'azote sous une forme

---

(1) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 181.
(2) Engler et Weissberg — *Kritische Studien uber die Vorgänge bei der Autoxydation*, Brunswick, **1904**, p. 157.
(3) *Z. angew. Ch*, **1903**, p. 617 et 818.
(4) *Moniteur scientifique*, **1905**, p, 161.

où l'oxydation directe devrait s'effectuer, si elle était possible, cette oxydation n'a pas lieu. Le peroxyde d'azote préfère se scinder en acide azoteux et acide azotique en empruntant une molécule d'eau et c'est l'acide azoteux seul qui fournit des acides sulfoazotés et ensuite de l'acide sulfurique, par *condensation* avec l'acide sulfureux.

S'il en est ainsi, l'introduction dans l'acide sulfureux dissous du gaz rouge provenant du mélange de 5 volumes d'oxygène et 1 volume d'oxyde azotique doit fournir *plus* d'acide sulfurique quand on l'effectue un cinquième de seconde après la mise en contact de gaz que lorsqu'on attend 25 secondes. En effet, nous savons que dans le premier cas on a Az^2O^3 et dans le second AzO^2. Il en est effectivement ainsi. Dans le premier cas, l'acide sulfurique formé, dosé par la méthode à la benzidine, correspond à 106 centimètres cubes de soude décinormale, soit 6 % de plus que la quantité indiquée par les équations.



$$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HAzO^2$$

$$2\,HAzO^2 + 2\,SO^2 + H^2O = Az^2O + 2\,H^2SO^4$$

Dans le second cas, l'acide formé ne correspond qu'à 70 centimètres cubes de soude décinormale.

Il existe ainsi une différence fondamentale entre l'action des oxydes supérieurs de l'azote sur le chlorure stanneux et sur l'acide sulfureux. Ceux-ci cèdent au chlorure stanneux autant d'oxygène qu'ils en renferment en plus de Az^2O plus une molécule O^2. C'est ainsi que Az^2O^3 mis en contact avec du chlorure stanneux $SnCl^2$ en présence de l'oxygène ne lui fournit pas moins de 4 atomes d'oxygène, tandis que Az^2O^4 en cède 5 dans les mêmes conditions. Par contre, Az^2O^3 ne cède que 2 atomes d'oxygène à l'acide sulfureux et Az^2O^4 moins encore ; ce dernier n'agit pas lui-même sur l'acide sulfureux, il doit préalablement se dissocier en $HAzO^3$ et $HAzO^2$ en présence de l'eau et ce dernier réagit seul avec l'acide sulfureux. Nous nous sommes assurés par l'expérience directe que l'acide azotique n'exerce aucune action sur l'acide sulfureux en présence de l'eau et à la température ordinaire. Rien ne vient à l'encontre de l'hypothèse suivant laquelle le chlorure stanneux est oxydé par les oxydes supérieurs de l'azote ; mais, au contraire, tout semble démontrer qu'une oxydation analogue de l'acide sulfureux n'a pas lieu, car Az^2O^4 qui est un oxydant plus actif que Az^2O^3 n'agit pas. L'étude des propriétés des oxydes d'azote vis-à-vis de l'acide sulfureux nous démontre de plus en plus nettement qu'ici aussi bien que dans les chambres de plomb toute *oxydation* de l'acide sulfureux est exclue ; mais qu'il y a *condensation* de cet acide avec l'acide azoteux et que le corps formé se scinde en oxyde azotique et acide sulfurique. Cet oxyde azotique s'oxyde à nouveau pour donner presque exclusivement de l'acide azoteux, comme nous l'avons vu, et celui-ci se condense à nouveau avec l'acide sulfureux. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons de démontrer que ce cycle de réaction ne s'effectue pas seulement en présence de l'eau mais qu'il a également lieu en présence de l'acide à 52° B^{é} tel qu'on le trouve dans les chambres et même en présence de l'acide plus concentré qui s'écoule dans la tour de Glover. De plus, nous décrivons le corps intermédiaire possédant des propriétés très remarquables qui prend naissance et dont l'existence nous avait échappé jusqu'à ce jour.

(A suivre).

SUR LA THÉORIE DES VERNIS

Par **M. Ch. Coffignier**

Dans deux numéros du *Moniteur Scientifique*, en juin 1904 et en août 1905, M. Tixier a publié des articles intitulés « Essais sur les Vernis ».

Après plusieurs lectures attentives de ces articles, j'avoue que je n'ai pu comprendre exactement la théorie émise par M. Tixier.

L'impression, qui en est résultée pour moi, est que cette théorie paraît surtout compliquer une question passablement obscure déjà. Et j'exprime cette opinion parce que certaines conclusions ne me paraissent pas cadrer exactement avec les résultats techniques obtenus couramment.

Mais, en dehors de toute question théorique, M. Tixier s'exprime sur des faits d'ordre expérimental, et la discussion peut être alors plus précise.

M. Tixier écrit, à propos de la fusion des gommes « tous les traités qui s'occupent de la question racontent, en reproduisant le travail de Violette, qui date d'un demi siècle... » Deux raisons permettent aux auteurs d'agir ainsi, Violette ayant fourni un travail très consciencieux et la perte nécessaire pour rendre une gomme soluble, *par fusion*, étant toujours la même, aujourd'hui et il y a 50 ans.

Les points de fusion des gommes donnés par M. Tixier ne concordent, en général, aucunement avec ceux fournis par divers auteurs. J'ajoute que tous mes essais personnels me permettent d'affirmer que je n'ai jamais rencontré de gommes de Zanzibar et de Madagascar, par exemple, fondant à 178 et 144°.

Je suis tout à fait de l'avis de M. Tixier quand il critique le système des n équations à n inconnues pour l'analyse des vernis. Mais je ne partage pas du tout ses conclusions quant à la

solubilité de la linoxine. Il prétend que, en employant l'alcool amylique comme dissolvant, « on ne trouve que des traces d'huile dans des vernis en contenant 60 % de l'extrait sec ». Il me suffit de rappeler les résultats de mes expériences, résultats consignés dans l'ouvrage que j'ai publié sur l'industrie des vernis.

J'ai préparé toute une série de vernis et j'ai ensuite dosé l'huile dans ces vernis en les faisant évaporer en couche mince sur une plaque de verre, épuisant les pellicules obtenues par l'alcool amylique, *pendant plusieurs jours*, et pesant le résidu de cet épuisement en l'admettant comme constitué par de la linoxine. Voici les résultats obtenus dans 11 expériences différentes :

	Quantité d'huile mise	Quantité d'huile dosée		Quantité d'huile mise	Quantité d'huile dosée
1	51,94	50,50	7	51,44	50,41
2	51,94	50,40	8	51,95	51,85
3	51,94	53,60	9	51,95	51,35
4	50,35	52	10	51,95	51,35
5	50,35	50,80	11	53,11	55,60
6	49,54	50,34			

Les différences *en trop*, peuvent très bien s'expliquer par la nature de la gomme employée dans la fabrication du vernis.

Comme on le voit, ces chiffres sont en contraduction avec les conclusions de M. Tixier.

M. Tixier donne comme règle technique « les copals prennent d'autant moins d'huile de lin que celle-ci est plus condensée ».

J'étonnerai peut-être M. Tixier en lui affirmant que, chaque jour, je fais prendre aux copals plus d'huile de lin condensée que d'huile de lin oxydée. J'avoue qu'il y a là un tour de main et que le tout est de savoir s'y prendre. Mais alors le fait ne peut être posé comme règle technique.

M. Tixier, plus loin, dit encore « c'est aussi à la cuisson modérée des gommes, que les vernis anglais doivent leur odeur spéciale, et non à l'emploi d'essences exotiques, comme on le prétend ». Cette affirmation me paraît tout à fait extraordinaire. J'ai fabriqué des milliers de litres de vernis, par la *méthode anglaise*, avec des *ouvriers anglais*, et je n'ai jamais obtenu l'odeur spéciale avec l'essence de térébenthine française, alors que je l'avais immédiatement avec l'essence de térébenthine américaine.

A propos des vernis à l'huile d'eleococca on peut également lire « à côté des vernis imaginaires repoussant au gras, il convient de placer les vernis imaginaires à l'huile d'eleococca qui, eux, repoussent à sec, au mat et même à la cristallisation par suite de la siccativité très prononcée de cette huile et de ses caractères spéciaux. » L'observation est parfaitement juste, mais n'est applicable que dans le cas d'un mauvais emploi de l'huile. Il est parfaitement possible de préparer des vernis à l'huile d'eleococca, n'ayant pas le défaut signalé par M. Tixier, mais étant, au contraire, très durs et très brillants. Il va sans dire que, là encore, tout réside dans le mode opératoire. Que, dans les conditions ordinaires, le mat et la cristallisation soient attribués aux caractères spéciaux de l'huile, cela est tout à fait exact. Mais la siccativité de l'huile d'eleococca, n'est pas si prononcé qu'on le dit généralement. Etendues au pinceau, en couches minces, les huiles d'eleococca et de lin, m'ont donné, dans les mêmes conditions, des pellicules sèches, respectivement, en 41 heures et 46 en heures.

Pour terminer, je signalerai encore l'observation suivante de M. Tixier. « Il (le terpinéol) est remarquable par son action sur les copals, en nature tous sont *complètement* dissous à la condition essentielle, surtout pour les gommes dures, d'être au préalable soigneusement pulvérisées ».

Au contraire dans un brevet pris en collaboration à M. Rambaud (n° 334430) on trouve « les gommes dures elles-mêmes se dissolvent en *majeure partie*. »

Il y a là deux résultats expérimentaux différents, qu'aucune théorie ne peut appliquer.

J'ai été aussi court que possible, car les articles de M. Tixier sont longs et paraissent soigneusement préparés. Mais il me paraît certain que, dans une industrie aussi embrouillée, alors que l'histoire chimique des matières premières elles-mêmes est à peine esquissée, on doit encore tenir un peu plus compte des simples faits expérimentaux.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Recherches sur le dosage pondéral de l'antimoine sous forme de trisulfure et de tétroxyde

Par MM. **A. Gutbier** et **G. Brunner**.

(*Z. angew. Ch.*, XVII, p. 1137).

L'apparition, en 1901, d'un travail de O. Petriecioli et M. Reuter (1) sur le dosage volumétrique de l'antimoine en solution chlorhydrique par titrage au moyen du permanganate et sur l'application de cette méthode à tous les cas de la pratique nous a incité à entreprendre une étude comparative des procédés de dosage pondéral de l'antimoine à l'état de trisulfure et de tétroxyde Sb^2O^4.

A l'occasion de la mise au point d'une nouvelle méthode pour la séparation de l'antimoine et du tellure (2), l'un de nous eut l'occasion de s'assurer que le dosage de l'antimoine à l'état de trisulfure peut fournir de très bons résultats. Contrairement à cette opinion, les auteurs qui précèdent estiment que cette méthode n'est à recommander dans aucun cas et qu'elle fournit des résultats qui ne sont nullement satisfaisants. Remarquons que cette opinion est absolument contraire à celle de O. Brunck (3) qui a considérablement perfectionné la méthode de Bunsen (4) consistant à peser l'antimoine à l'état de Sb^2O^4. Elle est aussi contraire à celle de P. Jannasch et d'autres auteurs qui se sont occupés de la question.

En raison de ces divergences d'opinion, nous avons soumis les méthodes en question à un contrôle rigoureux et nous présentons ici le résultat de ces recherches, résultat qui est en opposition avec la façon de voir de O. Petriecioli et M. Reuter.

I. — Dosage de l'antimoine à l'état de trisulfure.

L'antimoine est toujours précipité de ses solutions à l'état de sulfure lorsqu'il s'agit de le doser, à moins cependant que l'on n'ait recours au dosage par électrolyse. La précipitation par l'hydrogène sulfuré étant toujours accompagnée de phénomènes d'oxydation, on obtient un précipité constitué par un mélange en proportions variables de pentasulfure, de trisulfure et de soufre.

Klenker (5) a montré que la proportion de pentasulfure formé croît à mesure que la quantité d'acide chlorhydrique libre augmente. A partir de 1,2 °/0 d'acide, c'est la teneur en trisulfure qui augmente à son tour. Pour pouvoir utiliser ce précipité au dosage pondéral de l'antimoine, il est donc nécessaire de le transformer en trisulfure d'antimoine pur.

On a proposé dans ce but plusieurs méthodes consistant à chauffer les sulfures dans un courant de gaz carbonique. Le pentasulfure se transforme en trisulfure et en soufre et ce dernier est éliminé par sublimation (6).

Nous avons employé comme matière première de l'oxyde d'antimoine pur de F. Kahlbaum. L'analyse qualitative de ce produit montra que la seule impureté qu'il contenait était une assez forte proportion d'arsenic, facile à déceler au moyen de l'appareil de Marsh.

Une fois qu'il fut établi que l'arsenic était la seule impureté présente, nous procédâmes au dosage de l'antimoine et de l'arsenic. Nous avons employé dans ce but la méthode de E. Fischer, modifiée par O. Piloty et A. Stock (7). Cette méthode est d'une application facile et des essais de contrôle effectués avec des produits très purs nous ont prouvé qu'elle fournit des résultats très satisfaisants.

Le procédé est basé sur la volatilité du trichlorure d'arsenic dans un courant de gaz chlorhydrique chaud. Le trichlorure d'antimoine n'est pas volatil dans ces conditions et l'arsenic qui pourrait se trouver à un degré d'oxydation plus élevé est facilement réduit dans l'appareil à distillation par l'hydrogène sulfuré.

Une quantité d'oxyde d'antimoine suffisante pour un grand nombre d'analyses fut séchée pendant 2 heures à 105°, à l'étuve, dans une atmosphère exempte d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré. Cette précaution est nécessaire car, à son défaut, la couche supérieure de l'oxyde d'antimoine se colore nettement en jaune. Pendant la dessiccation prolongée jusqu'à poids constant, la matière était placée dans une fiole à tarer munie d'un bouchon rodé et séchée à 105° jusqu'à poids constant.

La matière sèche fut conservée dans l'exsiccateur au-dessus d'anhydride phosphorique, puis on en pesa des essais de 1 à 2 décigrammes que l'on introduisit dans des ballons à fond rond de 500 centimètres cubes. L'oxyde d'antimoine est ensuite dissous dans 100 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique concentré exempt d'arsenic. Le ballon est muni d'un bouchon percé de deux trous ; l'un d'eux laisse passer un tube en verre plongeant jusqu'au fond du ballon, relié à un appareil à hydrogène sulfuré et à un appareil à acide chlorhydrique au moyen d'un tube en T. Le deuxième orifice livre passage à un tube, qui recueille les vapeurs distillées et les dirige dans une fiole d'Erlenmeyer de 600 centimètres cubes de capacité, contenant 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu, exempt d'arsenic. Pendant toute la durée de la distillation, cette fiole est refroidie par de la glace.

(1) *Z. angew. Ch.* XIV, p. 1179. — (2) A. Gutbier. — *Z. anorg. Chem.*, XXXII, p. 260.
(3) *Z. anal, Chem*, XXXIV, p. 171. — (4) *Liebigs Ann.*, CVI, p 3. — (5) *J. prakt. Chem*, LIX, p. 431.
(6) Voir sur ce sujet les travaux de Fresenius, *Analyse quantitative;* Paul, *Z. anal. Chem.*, XXXI, p. 539, Jannasch, *Praktischer Leitfadem*, Gutbier, etc. — (7) *Berl. Berichte*, **1897**, p 1649.

Le gaz chlorhydrique exempt d'arsenic nécessaire à l'opération est obtenu en chauffant l'acide pur. On commence par saturer avec ce gaz le liquide contenant l'antimoine en dissolution, puis on fait traverser l'appareil par un faible courant d'hydrogène sulfuré, dès que ce liquide a été porté à l'ébullition. Le liquide se trouble légèrement en raison d'un faible dépôt de soufre mais ce trouble disparaît au cours de la distillation. Le trichlorure d'arsenic distille et se condense dans l'acide chlorhydrique étendu ; il est ensuite précipité par l'excès d'hydrogène sulfuré qui barbote dans ce liquide. Lorsque le volume de la liqueur d'antimoine n'est plus que de 10 à 15 centimètres cubes, on arrête le passage d'hydrogène sulfuré, puis on continue à faire bouillir le liquide pendant quelque temps dans un courant de gaz chlorhydrique. Finalement, on démonte l'appareil et l'on cesse de chauffer.

Le sulfure d'arsenic est filtré en observant les précautions indiquées par O. Piloty et Stock ; on recueille soigneusement les traces du précipité qui auraient pu rester dans la fiole ou dans le tube de distillation, puis on dissout le tout dans la potasse étendue. La liqueur est recueillie dans un ballon à fond rond de 500 centimètres cubes, puis l'arsenic est oxydé à l'état d'arséniate, par addition d'une petite quantité d'eau de brome. La liqueur est acidulée par l'acide chlorhydrique, puis le brome est chassé par élévation de température.

La solution chlorhydrique claire est recueillie dans une fiole d'Erlenmeyer de 500 centimètres cubes; on la sature pendant 3 heures par un courant d'hydrogène sulfuré après l'avoir porté à 70°. Le passage du courant gazeux doit être prolongé jusqu'à refroidissement complet du liquide. Après un repos de 12 heures, le précipité est filtré dans un creuset en platine de Neubauer, puis lavé successivement à l'eau, à l'alcool absolu, au sulfure de carbone pur et de nouveau à l'alcool absolu. On termine par un lavage à l'éther anhydre et l'on pèse le précipité après l'avoir séché à 105° jusqu'à poids constant.

Parmi les résultats d'analyses effectuées dans ces conditions, nous citerons les suivants :

1° 0,2034 gr. de substance ont fourni. . 0,0056 gr. As^2S^5 correspondant à 1,75 °/₀ As^2O^3
2° 0,2580 gr. » » . . 0,0078 gr. As^2S^5 = 1,92 °/₀ As^2O^3

L'oxyde d'antimoine employé renfermait donc environ 1,84 d'anhydride arsénieux; sa richesse en Sb^2O^3 devait donc être de 98,16 °/₀.

A titre de contrôle, nous avons dosé l'antimoine dans le résidu laissé par la distillation de l'arsenic contenu dans 1,5492 gr. d'oxyde d'antimoine impur. Le résidu a été étendu à 100 centimètres cubes, puis on a prélevé 10 centimètres cubes que l'on a titrés par le procédé connu au moyen de l'iode (1).

En prenant la moyenne de 5 titrages bien concordants, on a trouvé qu'il fallait 21,10 c. c. d'une liqueur renfermant 0,012684 gr. d'iode par centimètre cube. Ce chiffre correspond à 1,5190 gr. d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 dans la totalité des 100 centimètres cubes. La substance employée contient donc 98,05 °/₀ d'oxyde d'antimoine pur, résultat qui concorde d'une façon très satisfaisante avec celui qu'avait fourni le dosage de l'arsenic.

Ce point important étant établi, nous avons procédé aux essais de contrôle de la méthode de dosage de l'antimoine à l'état de trisulfure.

Des quantités exactement pesées d'oxyde d'antimoine impur furent débarrassées de leur arsenic par distillation. Le résidu de la distillation contenant uniquement la totalité de l'antimoine fut recueillie dans une grande fiole d'Erlenmeyer et dilué avec de l'acide chlorhydrique étendu et pur. On précipita ensuite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, à la température du bain-marie. Au bout de 20 minutes, on ajouta à la liqueur un égal volume d'eau chaude; dans ces conditions, le précipité de sulfure se rassemble en flocons à la partie inférieure du liquide sans adhérer aucunement aux parois de la fiole. Finalement, le liquide est porté à l'ébullition vive pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré.

La filtration du sulfure d'antimoine s'effectue à l'aide d'un tube d'un modèle spécial (1), sa longueur totale est de 11 centimètres et celle du tube d'écoulement est de 6 centimètres. Le diamètre du tube supérieur est de 2 centimètres ; il reçoit une petite plaque en porcelaine perforée d'un grand nombre de trous. Grâce à ce diamètre, on peut verser directement, sur le filtre, le liquide contenu dans un becherglas tandis qu'avec les tubes ordinaires très étroits, il est nécessaire de se servir d'un entonnoir. La couche filtrante est formée par une quantité déterminée et aussi faible que possible de fibres d'amiante mises en suspension dans de l'eau bouillante. Lorsque le filtre est bien garni, l'emploi de la trompe à eau est à peine nécessaire pour activer la filtration qui est très facile.

Le tube ainsi garni est séché à l'étuve à 160-180° jusqu'à poids constant. Ce résultat s'obtient très rapidement en raison de la haute température à laquelle la dessiccation est effectuée.

Pour réaliser la filtration, on place le tube taré dans un bouchon de caoutchouc obturant une fiole conique à tubulure latérale, puis on filtre d'abord le liquide et ensuite le précipité en produisant une aspiration très faible à l'aide de la trompe. On doit apporter le plus grand soin à ne pas humecter le tube de liquide au-dessus des trois quarts de sa hauteur. Cette précaution présente une importance toute particulière car si le tube est humecté sur toute sa hauteur, il peut arriver que quelques particules de précipité restent fixées à sa partie supérieure et ne se réunissent pas à la masse principale, ce qui peut donner lieu à des pertes sensibles.

Le précipité ayant été mis tout entier sur le filtre, on le lave avec les précautions usuelles, puis on le rend cohérent en produisant une aspiration plus forte. Le tube étant alors placé sur un support convenable, on le chauffe graduellement à l'étuve jusqu'à 105°. On cesse de chauffer lorsque l'amiante semble parfaitement sèche, ce qui exige environ 1 à 2 heures, suivant la quantité d'amiante et celle de sulfure.

Pour transformer le précipité en trisulfure pur Sb^2S^3, on sait qu'il est nécessaire de le chauffer dans un courant de gaz carbonique. Cette opération s'effectue dans le tube à filtration lui-même, en opérant comme il suit : le tube servant à l'écoulement du liquide est engagé dans un bouchon de liège maintenu

(1) A. Gutbier. — *Studien uber das Tellur*, p. 80 (Leipzig **1901**) et *Z. anorg. Chem.*, XXXII, p. 260.

par une pince fixée elle-même sur un support. Le tube est placé dans une position inclinée, l'ouverture la plus large étant dirigée vers le haut. A ce moment, on introduit un gros fil de platine dans le petit tube et l'on soulève légèrement la plaque de porcelaine supportant l'amiante et le sulfure. Cette précaution est indispensable car si elle était négligée, le tube de verre ne manquerait pas de casser en raison de l'inégale dilatation du verre et de la porcelaine.

Le tube inférieur est alors relié au moyen d'un tube de caoutchouc au flacon laveur d'un appareil générateur d'acide carbonique. On fait passer le courant gazeux pendant un certain temps, puis on commence à chauffer le précipité à l'aide d'une toute petite flamme de gaz.

Le sulfure d'antimoine ne tarde pas à devenir gris foncé, puis à s'agglomérer. Il se sublime une petite quantité de soufre qui se condense sur la partie supérieure du tube. On la chasse en déplaçant la flamme et, finalement, elle brûle à l'extrémité du tube.

Dès que la sublimation du soufre est terminée, on peut augmenter la hauteur de la flamme tout en ayant soin de chauffer très régulièrement toute la périphérie du tube. Ce résultat s'obtient facilement en saisissant le tube par la partie qui le relie au tube de caoutchouc et en le faisant tourner doucement sur son axe.

On laisse refroidir le tout dans le courant d'acide carbonique, on déplace ce gaz par de l'air pur et sec, puis on conserve le tube dans un exsiccateur garni d'acide sulfurique jusqu'au moment de le peser. Le tube est obturé à l'une de ses extrémités par un bouchon en caoutchouc et à l'autre par un capuchon également en caoutchouc. Nous avons essayé, mais sans succès, de nous servir pour cet usage de tubes munis d'un bouchon en verre rodé car les tubes de ce genre cassent presque toujours lorsqu'on les chauffe.

Le tube est pesé, puis chauffé à nouveau dans le courant de gaz carbonique et cette succession d'opérations est répétée jusqu'à ce que l'on constate que son poids ne varie plus. La concordance des résultats suivants obtenus, à l'aide de ce procédé montre, l'exactitude de cette méthode lorsque l'on observe scrupuleusement toutes les précautions indiquées.

1°	0,1088 gr. de substance fournissent. .	0,1246 gr. Sb^2S^3	correspondant à	0,1067 Sb^2O^3	=	98,13 %	Sb^2O^3
2°	0,2082 gr. » » . .	0,0384 »	»	0,2042 »	=	98,09	»
3°	0,2500 gr. » » . .	0,2862 »	»	0,2452 »	=	98,07	»
4°	0,2207 gr. » » . .	0,2528 »	»	0,2164 »	=	98,12 %	
			Moyenne générale.			98,12 %	Sb^2O^3

On voit que ce résultat concorde d'une façon remarquable avec ceux que nous avons précédemment obtenus par dosage de l'arsenic (98,16 %) et par dosage volumétrique de l'antimoine (98,05 %). Nous ne croyons pas nécessaire d'insister plus longuement sur l'exactitude rigoureuse de la méthode de détermination de l'antimoine à l'état de trisulfure, nous nous bornerons seulement à attirer l'attention du lecteur sur les points les plus délicats de la méthode.

La raison d'un insuccès, en supposant naturellement qu'il n'y a pas eu de perte de substance par projection ou par passage à travers le filtre, doit être cherchée dans le fait que le chauffage du sulfure *a été effectué à une température trop élevée ou que le contact de l'air n'a pas été suffisamment exclu.* Le tube devant être incliné pendant le chauffage en raison de la nécessité de soulever la plaque de porcelaine perforée, il existe un certain espace qui ne peut être complètement exempt d'air. En effet, en raison de sa densité, le gaz carbonique tend à s'écouler par le point le plus bas de l'ouverture du tube.

Si le tube a été trop rempli pendant la filtration, il peut arriver que quelques particules de précipité adhèrent à sa partie supérieure et qu'elles soient chauffées dans une atmosphère contenant de l'air. Nous avons pu constater que, dans ces conditions, il se forme facilement de l'oxyde d'antimoine qui se sublime lorsqu'on le chauffe.

Lorsque l'on a chauffé trop fortement, on observe parfois la formation d'un dépôt rougeâtre sur la partie supérieure du tube ; ce dépôt est constitué par un oxysulfure d'antimoine qui se forme lorsque l'oxyde sublimé se mélange avec un peu de sulfure et que le tout est chauffé ensemble. La couleur rouge de l'oxysulfure est plus ou moins foncée suivant les proportions respectives d'oxyde et de sulfure dont il est formé.

II. — Dosage de l'antimoine à l'état de tétroxyde Sb^2O^4.

Après nous être assurés que le dosage de l'antimoine à l'état de trisulfure fournit des résultats très satisfaisants, contrairement aux conclusions de Petriccioli et Reuter, nous avons entrepris des recherches précises en vue de déterminer si la pesée de l'antimoine sous forme de tétroxyde Sb^2O^4 (1) est également susceptible de fournir de bons résultats.

R. W. Bunsen (2) est le premier qui ait recommandé d'oxyder le sulfure d'antimoine en l'humectant d'acide azotique concentré, puis de chasser l'excès d'oxydant et l'acide sulfurique formé et de calciner le résidu jusqu'à poids constant. Par la suite (3) il abandonna lui-même ce procédé après qu'il eut constaté que Sb^2O^4 calciné longuement éprouve une perte de poids due à l'abandon d'une partie de son oxygène et en même temps, à la volatilisation d'une partie de Sb^2O^3. Il expliqua ce phénomène en admettant que la température à laquelle l'acide antimonique se transforme en tétroxyde est très voisine de celle à laquelle le tétroxyde perd de l'oxygène pour redonner Sb^2O^3.

En étudiant cette question de plus près, Brunck (4) a pu établir que la perte de poids que l'on observe parfois lorsque l'on calcine le tétroxyde d'antimoine doit être exclusivement attribuée à l'action ré-

(1) *Classen Ausgewählte Methoden*, I, p. 143. — (2) *Liebigs Ann.*, CVI, p. 3.
(3) *Liebigs Ann.*, CLXCII, p. 316. — (4) *Loc. cit.*

ductrice des produits de la combustion du gaz. Cette action est particulièrement difficile à éviter lorsque l'on opère la calcination dans un creuset muni de son couvercle ; les gaz réducteurs se rassemblent sous les rebords saillants du couvercle, déplacent l'air contenu dans le creuset et exercent leur action réductrice. On trouve la face intérieure du couvercle recouverte d'aiguilles cristallines de Sb^2O^3. On a proposé de conduire la calcination de façon telle que le fond du creuset rougisse seul mais cette manière de faire n'est pas pratique car il arrive souvent qu'une partie de la matière s'est attachée aux parois pendant le traitement du sulfure par l'acide azotique. Le mieux est de calciner l'oxyde dans un creuset ouvert ou d'empêcher les produits de la combustion de pénétrer dans le creuset fermé en plaçant ce creuset dans une ouverture de diamètre convenable, ménagée au centre d'un disque de carton d'amiante. En opérant ainsi on constate que la substance ne subit pas la moindre diminulion de poids, même par calcination au rouge vif pendant plusieurs heures.

Pour simplifier autant qne possible la marche des expériences, nous avons commencé par préparer une liqueur titrée d'antimoine en opérant comme il suit :

Dans un ballon à fond rond de 1 000 centimètres cubes de capacité, nous avons pesé 25,0 gr. d'oxyde d'antimoine arsenical parfaitement desséché. Cet oxyde a été dissous dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré exempt d'arsenic, puis la liqueur a été soumise à la distillation suivant le procédé de O. Piloty et A. Stock.

Après que la totalité de l'arsenic a été chassée, la liqueur d'antimoine refroidie a été exactement amenée à 1 000 centimètres cubes au moyen d'acide chlorhydrique moyennement étendu. Les solutions de ce genre doivent être maintenues fortement acides de façon à éviter la précipitation ultérieure de sels basiques. Il arrive souvent que la liqueur parfaitement limpide au début se trouble au bout de quelques jours et qu'il s'y forme un dépôt cristallin qui ne se dissout qu'après plusieurs heures de chauffage au bain-marie. On évite cet inconvénient en ajoutant dès le début une forte quantité d'acide chlorhydrique.

Les dosages suivants furent effectués sur 5 ou 10 centimètres cubes de cette liqueur contenant d'après les déterminations précédentes 24,52 gr. de Sb^2O^3 par litre.

1°	10 c. c. de liqueur donnent	0,2854 gr. Sb^2S^3 = 0,2448 gr. Sb^2O^3
	Différence	— 0,0004
2°	10 c. c. de liqueur donnent	0,2860 gr. Sb^2S^3 = 0,2450 gr. Sb^2O^3
	Différence	— 0,0002
3°	5 c. c. de liqueur donnent	0,1430 gr. Sb^2S^3 = 0,1225 gr. Sb^2O^3
	Différence	— 0,0002
4°	5 c. c. de liqueur donnent	0,1434 gr. Sb^2S^3 = 0,1228 gr. Sb^2O^3
	Différence	+ 0,0002

D'après ces déterminations, la liqueur d'antimoine ainsi préparée renfermait en moyenne 0,2451 Sb^2O^3 dans 10 centimètres cubes. A titre de contrôle nous avons effectué plusieurs titrages par l'iode 1/10 N lesquelles nous ont montré que 10 centimètres cubes de liqueur contenaient en moyenne 0,2448 de Sb^2O^3 chiffre concordant d'une manière satisfaisante avec le précédent.

Ces points étant établis, les essais de contrôle du procédé de dosage de l'antimoine sous forme de Sb^2O^4 ont été effectués comme il suit : On a prélevé un volume connu de liqueur d'antimoine que l'on a dilué et précipité par l'hydrogène sulfuré dans une fiole d'Erlenmeyer en opérant exactement comme il a été décrit plus haut. Le précipité a été recueilli sur un filtre rond sans cendres, puis il a été lavé successivement à l'alcool absolu, au sulfure de carbone pur (1), puis de nouveau à l'alcool absolu et à l'éther anhydre et enfin séché à 100°.

L'opération consistant à faire passer le précipité séché sur le filtre dans le creuset lavé présente des difficultés considérables que nous avons résolues comme il suit :

La majeure partie du précipité est détachée du filtre en prenant celui-ci entre les doigts et recueillie dans une petite capsule de porcelaine que l'on conserve provisoirement sous un exsiccateur. Le filtre encore recouvert d'une poudre rougeâtre est étendu sur la face concave d'un grand verre de montre et humecté d'un peu d'eau chaude pour l'appliquer aussi exactement que possible sur la surface du verre. Le verre de montre est ensuite chauffé légèrement sur une plaque d'amiante, puis l'on humecte le filtre avec une petite quantité de sulfure d'ammonium fraîchement préparé et chaud. Le sulfure d'antimoine se dissout instantanément et la solution obtenue est recueillie dans le creuset taré, tandis que le filtre est lavé à l'eau chaude. Après avoir effectué un deuxième traitement au sulfure d'ammonium, le filtre ne renferme plus trace d'antimoine.

Les liqueurs recueillies dans un creuset en porcelaine de 40 centimètres cubes de capacité doivent le remplir seulement à moitié. Nous sommes même parvenus à opérer avec un creuset de 22 centimètres cubes ; mais le filtre ne peut être débarrassé complètement du précipité avec si peu de liquide qu'à la condition que celui-ci ait été préalablement traité par l'alcool et le sulfure de carbone.

Le contenu du creuset est évaporé au bain-marie, puis oxydé par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique fumant. On renouvelle l'évaporation au bain-marie, puis on introduit dans le creuset la portion principale du précipité précédemment mise de côté.

Pour opérer l'oxydation complète du sulfure sans aucune perte, nous avons employé le procédé de P. Jannasch (2) : le creuset a été placé à côté d'une capsule contenant 25 centimètres cubes d'acide

(1) Thieb a proposé (*Liebigs Ann.*, CCLXIII, p. 372) d'effectuer d'abord le lavage avec un mélange d'alcool et de sulfure de carbone afin d'éviter que certaines particules ne viennent surnager à la surface du liquide et n'échappent à son action. Nous avons observé que ce fait ne survient que lorsque le précipité n'a pas été suffisamment lavé à l'alcool, c'est-à-dire que l'eau n'a pas été totalement éliminée et en outre que ce phénomène s'observe dans ce cas même avec le mélange d'alcool et de sulfure de carbone.

(2) *Liebigs Ann*, CCLXIII, p. 146.

azotique fumant et le tout a été recouvert d'une cloche de verre. Au bout de quelque temps, les particules de précipité commencent à devenir blanches par suite de leur oxydation. On facilite celle-ci en prolongeant le contact pendant 6 à 10 heures et en exposant la cloche à la lumière solaire directe. Le sulfure est alors transformé en Sb^2O^4 blanc humide et le soufre en acide sulfurique.

Le creuset est ensuite chauffé au bain-marie, puis on y introduit goutte à goutte une petite quantité d'acide azotique fumant en ayant soin d'humecter ses parois. On évapore ensuite l'acide et ces opérations sont répétées 3 ou 4 fois.

La condition essentielle pour obtenir des résultats satisfaisants par cette méthode, c'est de ne pas employer trop d'acide à chaque fois, tout en employant une quantité totale d'acide azotique telle que le soufre soit complètement oxydé.

Le creuset contenant le tétroxyde est placé au centre d'une plaque d'amiante percé d'un trou ; le diamètre de celui-ci doit être tel que le bord du creuset ne dépasse que de quelques millimètres. Au début on chauffe très doucement le creuset en déplaçant souvent la flamme, puis on termine à la pleine flamme d'un bec Bunsen.

Les vapeurs d'acide sulfurique se condensent à la partie supérieure du creuset, laquelle ne peut être chauffée car elle est isolée par l'amiante. Il résulte de ce fait une cause d'erreur ; aussi remplaçons-nous la plaque d'amiante préconisée par Brunck par une plaque de tôle noire dans laquelle on a pratiqué une ouverture d'une dimension telle que le creuset puisse s'y enfoncer jusqu'au bord sans cependant passer à travers. Le bord de cette ouverture est d'abord fortement chauffé au chalumeau, puis martelé pour le débarrasser de l'oxyde formé. Grâce à l'emploi de cette plaque, il est facile de porter le creuset au rouge sur toute sa hauteur et de le débarrasser complètement de l'acide sulfurique condensé.

Les résultats analytiques obtenus à l'aide de cette méthode concordent d'une façon remarquable avec ceux que l'on obtient par le calcul ou par les autres procédés.

Mais pour que le tétroxyde soit d'un blanc pur, il est nécessaire de le calciner pendant 1 heure et demie ou 2 heures en se servant du chalumeau s'il est nécessaire. Ce n'est qu'au bout de ce temps que son poids est constant.

Nous avons obtenu par cette voie les résultats suivants :

1°	10 c. c. de liqueur donnent		0,2592	Sb^2O^4	= 0,2456	Sb^2O^3
2°	10	»	0,2588	»	= 0,2454	»
3°	5	»	0,1296	»	= 0,1228	»
4°	5	»	0,1294	»	= 0,1226	»
5°	5	»	0,1290	»	= 0,1223	»

On voit par ce qui précède que les procédés du dosage de l'antimoine à l'état de trisulfure ou de tétroxyde sont simples, d'une exécution facile et qu'ils fournissent des résultats d'une exactitude remarquable lorsqu'on observe les précautions minutieusement décrites dans ce travail.

Une modification nouvelle de l'analyse par combustion.

Par **M. R. von Walther.**

(*Pharmaceutische Centralhalle*, p. 509, XLV).

L'application des principes de Liebig à l'analyse élémentaire, telle qu'on l'effectue aujourd'hui, prend un temps précieux au chimiste scientifique obligé d'y recourir pour contrôler ses résultats et pour constituer une base sûre à ses recherches. Il en est de même pour les étudiants au cours de leur instruction chimique. Il est évident qu'il y a lieu de tenir compte de l'attention soutenue que nécessite la marche de la combustion et des inconvénients qu'il y a à rester une ou plusieurs heures penché sur une grille comportant 25 à 30 brûleurs et consommant 1 1/2 à 2 1/2 mètres cubes de gaz à l'heure. Ce ne sont point évidemment des quantités négligeables.

Bien que les modifications de Kopfer, de Zulkowsky et Lepez, de Dennstedt, qui préconisent la combustion dans un courant d'oxygène avec du platine comme substance de contact, présentent de nombreux avantages sur la méthode usuelle de l'oxyde de cuivre, elles ne sont point devenues générales. Elles permettent pourtant une économie notable en verre et en gaz. D'après Dennstedt, on peut effectuer 200 combustions dans le même tube. Les frais diminuent donc et l'économie de temps est importante.

Mais il faut tenir compte du fait qu'il faut approprier la méthode au caractère des substances si variées que le chimiste doit analyser, Kopfer indique déjà que le remplissage simple du tube tel qu'il suffit pour la majorité des corps est insuffisant pour les liquides et pour les corps solides volatils sans décomposition. Aussi il a modifié la méthode pour l'analyse de la naphtaline, du benzène, du toluène et du xylène. De plus, il faut une grande attention pour garder en main la combustion dans une atmosphère d'oxygène, de telle sorte qu'elle ne s'emballe pas et pour avoir toujours à disposition une quantité suffisante d'oxygène. Avec suffisamment d'expérience, on effectue, il est vrai, sans grande difficulté, les analyses organiques par la méthode de Kopfer ou par celle de Dennstedt. On en rencontre cependant si le composé à analyser se décompose brusquement en fondant et dégage alors des produits volatils, comme c'est le cas pour les dérivés nitrés.

On obvie facilement à ces inconvénients, dans la méthode de Liebig, en mélangeant directement la substance à l'oxyde de cuivre au lieu de la brûler dans une nacelle. La combustion des corps volatils est aussi assez difficile dans l'oxygène, car il se forme facilement des mélanges explosifs. Toutes ces difficultés ne sont assurément pas insurmontables pour beaucoup d'analystes, mais ce sont des incon-

vénients. Et si Berzélius, parlant de sa méthode, devait dire : « le principal est qu'elle fournisse des résultats exacts à l'expérimentateur habile », on peut admettre, comme au moins équivalent au sien, le vœu suivant : « Que la méthode donne des résultats exacts même aux débutants ».

Un inconvénient très sérieux des méthodes qui suppriment l'oxyde de cuivre et utilisent l'oxygène et une matière de contact, c'est que l'on ne peut effectuer les dosages d'azote par le procédé simple ordinaire.

Il n'y a pas de doute, non plus, que la pratique de la combustion d'après Liebig est très simple et que cette méthode permet d'obtenir de bons résultats, même aux gens inexpérimentés ; ce n'est que dans le cas des composés sulfurés que l'on constate souvent, malgré l'emploi du chromate de plomb, des différences élevées.

J'estime donc, en premier lieu, qu'il est avantageux de conserver l'emploi de l'oxyde de cuivre dans l'analyse élémentaire. Mais pour l'employer sous sa forme la plus active on doit l'employer à l'état de poudre très fine et en combinaison avec la substance de contact par excellence, le platine. On obtient ainsi un agent de combustion qui fonctionne comme un réservoir d'oxygène et qui supprime le réglage d'un courant de ce gaz.

En présence de soufre ou d'halogène, il n'y a pas lieu d'employer le chromate de plomb ; on lui substitue un mélange de peroxyde de plomb et d'argent très divisé qui retient complètement ces métalloïdes. Ce dispositif présente aussi l'avantage, dans le cas d'un dosage de substances azotées, de retenir totalement aussi les vapeurs nitreuses.

En n'employant pas de chromate de plomb, on supprime aussi la nécessité d'une grille intensive et il suffit d'employer un système beaucoup plus simple de brûleurs, analogue à ceux employés par Dennstedt et par Kopfer. On réalise ainsi une économie de gaz de 70 $^0/_0$.

Par contre, il faut renoncer, lorsqu'on emploie l'oxyde de cuivre, à doser dans une seule opération le carbone et l'hydrogène à côté des halogènes et du soufre. Mais ce n'est pas un défaut réel de la méthode, d'autant plus que l'emploi, récemment indiqué, du peroxyde de sodium permet de doser faiblement les halogènes et le soufre et paraît devoir se substituer à la méthode de Carius, dans laquelle on traite la substance par l'acide azotique.

J'emploie pour cette nouvelle modification de l'analyse élémentaire, la grille décrite ci-dessous dont la construction est simple et suffisamment solide. J'ai construit d'autres grilles sur le même principe, quoiqu'un peu différentes comme exécution, je les ai expérimentés et en ai obtenu de bons résultats. La longueur est de 55 centimètres, la hauteur de 25 centimètres. Cette grille comporte quatre brûleurs facilement mobiles sur une glissière ; trois d'entre eux sont munis d'un tube horizontal perforé de petits trous, les deux extrêmes ont ainsi 8 centimètres de long et donnent 8 petites flammes, le brûleur du milieu, long de 15 centimètres, donne 15 flammes. Le second brûleur, depuis la gauche est muni d'un papillon qui peut tourner sur lui-même ; c'est le brûleur mobile, on l'actionne sur la glissière au moyen d'une tige réglée. La hauteur du quatrième brûleur peut être négligée à volonté. Au-dessus de lui peut se fixer une boîte en tôle munie d'un thermomètre. Cette boîte est construite en deux parties, son fond est garni de papier d'amiante ; elle est longue de 13 centimètres, haute de 5,5 cm. et large de 8 centimètres ; elle est perforée dans le sens de la longueur, de façon à laisser passer le tube à combustion. Cette boîte sert au chauffage du mélange de peroxyde de plomb et d'argent divisé placé dans le tube. Sa température, au cours de l'analyse, est voisine de 150°. Des tringles longitudinales supérieures du four sont distantes de 9-10 centimètres et portent 4 supports en gros fil de fer sur lesquels on pose le tube à combustion.

On supprime toutes pièces réfractaires sous le tube, on le munit seulement d'une gaine en toile métallique recouverte d'amiante qui le protège très bien, permet de le chauffer rapidement et de régler convenablement la température.

Remplissage du tube pour les déterminations de carbone et d'hydrogène

Le remplissage est fait de telle sorte qu'il soit suffisant dans tous les cas, même si la substance renferme de l'azote, du soufre ou des halogènes. Il est constitué par un mélange d'oxyde de cuivre et d'amiante platinée, et par un mélange d'oxyde de cuivre et d'amiante argentée.

On prend un tube de 14-16 millimètres de diamètre extérieur, en verre, de 1,5-2 millimètres d'épaisseur, long de 60 centimètres et qui, par fusion de ses extrémités, n'ait pas été rétréci.

Le schéma suivant indique le mode de remplissage.

On prépare l'amiante platinée de la façon suivante : On extrait à l'acide chlorhydrique 10 grammes d'amiante en fibres, on la lave soigneusement à l'eau puis on l'imbibe avec 10 centimètres cubes d'une solution à 10 $^0/_0$ de chlorure de platine, on évapore à sec dans une capsule de porcelaine, puis on calcine par petites fractions au chalumeau.

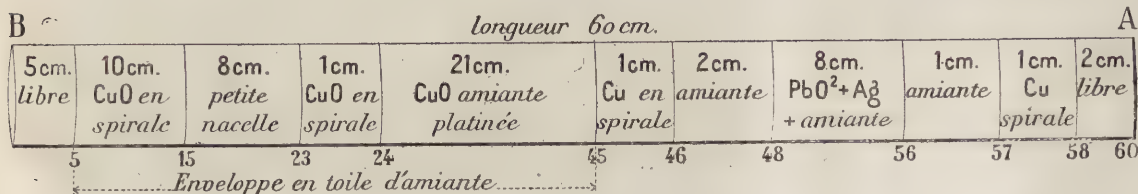


Fig. 1.

On la déchiquète ensuite soigneusement et on la mélange intimement avec de l'oxyde de cuivre moléculaire. Cette quantité suffit pour plusieurs analyses.

Pour préparer le mélange de peroxyde de plomb et d'amiante, on opère de la façon suivante :

On mélange intimement 2 grammes d'amiante en fibres fines avec 15 grammes de peroxyde de plomb et 5 grammes d'argent moléculaire. Cette quantité suffit pour remplir 3 à 4 tubes et chaque tube peut être employé pour 15 analyses environ.

Pour remplir le tube on procède comme il suit. On marque, au crayon gras, sur le tube, les points centimétriques 5, 15, 23..... 57, 58. On introduit d'abord entre les points 45 et 46 une spirale massive de cuivre de 1 centimètre de long en la faisant pénétrer à frottement au moyen d'une baguette de verre. Puis on place la couche d'amiante en fibres 46 à 48. Celle ci doit être assez serrée pour que, même après un usage assez long, le peroxyde de plomb n'arrive pas jusqu'à la spirale de cuivre, mais elle doit cependant ne pas faire obstacle au passage des gaz. On place ensuite de 48 à 56 le mélange de peroxyde et d'amiante argentée sans le serrer du tout ; puis une couche d'amiante de 56 à 57 et de 57 à 58 une spirale de cuivre à frottement.

On garnit alors l'autre extrémité du tube. On place d'abord 21 centimètres d'une couche suffisamment serrée d'oxyde de cuivre et d'amiante platinée, puis entre les points 23 et 24 une spirale de cuivre entrant à frottement qui s'oxydera dès le premier chauffage.

Le remplissage avec l'amiante doit être tel qu'il n'y ait pas d'espace vide entre celle-ci et le tube, mais que le passage des gaz soit néanmoins facile.

On entoure le tube avec une toile métallique garnie d'amiante et cela sur une longueur de 40 centimètres du point 5 au point 45. On marque sur cette enveloppe, au crayon, la position de la nacelle, ou bien on fend l'enveloppe entre les points 15 et 23 ; mais cette dernière méthode ne présente pas grand avantage, le verre devenant rapidement opaque lors de l'analyse de corps halogénés ou sulfurés.

Mode opératoire

Avant qu'on l'emploie, le tube doit être chauffé au rouge, avec son contenu, dans un courant d'oxygène. On glisse dans le tube la spirale de cuivre de 10 centimètres de long. On place le tube lui-même de façon que le peroxyde de plomb se trouve dans la boîte en tôle et, en 5 minutes, on porte celle-ci à 150° ; pendant ce temps on allume les autres brûleurs en les plaçant de sorte que leurs flammes forment une série ininterrompue entre les points 5 et 45 du tube. On dirige alors, durant 20 minutes, un courant d'oxygène dans le tube, puis on laisse refroidir en y dirigeant un courant d'oxygène. On place alors les appareils d'absorption et la substance mélangée d'un peu d'oxyde de cuivre pulvérisé. On chauffe alors la boîte en tôle et l'on allume en même temps le gros brûleur placé de telle sorte que la flamme soit à 4 ou 5 centimètres de la nacelle, que celle-ci ne soit donc pas chauffée. Au bout de 2 minutes on allume le plus petit brûleur de façon à chauffer entre les points 5 et 8 sous la spirale oxydée, et auprès de celui-ci, au bout de 2 minutes le brûleur mobile, en plaçant son papillon perpendiculairement au tube. Il ne doit donner qu'une flamme moyenne ; on le pousse alors lentement vers le point 23 de façon qu'il l'atteigne en 15 minutes, puis vers le point 24 en 25 minutes. La combustion des produits de distillation est alors terminée et il ne reste plus que le résidu charbonneux. Jusqu'à ce moment on a dirigé dans le tube un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique, on le remplace alors par un courant d'oxygène (suivant la nature de la substance on peut aussi, dès le début, employer un courant d'oxygène pur ou un mélange d'air). On rétablit tous les brûleurs en série ininterrompue entre les points 5 et 45, en plaçant le papillon du brûleur mobile parallèle à la direction du tube. On chauffe encore environ 20 minutes dans un courant d'oxygène, jusqu'à ce qu'il ne soit plus rien retenu dans les absorbeurs. On éteint le gaz et on laisse refroidir dans un courant d'air, ce qui prend encore 20 minutes.

Toute l'opération demande donc 1 heure et demie environ. Suivant l'habileté de l'analyste et la nature de la substance, ce temps peut être réduit d'une demi-heure et plus ; il n'est que très rare qu'il soit dépassé.

Beaucoup de gens veulent qu'on ne place pas la substance dans une nacelle, mais qu'on la mélange à de l'oxyde de cuivre. Dans ce cas, je remplace la nacelle par une couche d'oxyde sur laquelle je verse la substance contenue dans un petit tube pesé en verre. Personnellement je préfère ne pas employer la nacelle qui, sans grand avantage, présente, d'autre part, plusieurs inconvénients. Un essai permet de voir l'influence du mélange avec l'oxyde de cuivre sur la combustibilité même de substances charbonnant beaucoup. Il est très difficile de brûler le glycocolle sur une lame de platine ; en mélange intime avec de l'oxyde de cuivre, il ne se forme, lorsqu'on chauffe, pas trace de charbon. On pourrait trouver nombre d'autres exemples.

J'opère de la façon suivante pour mélanger la substance et l'oxyde de cuivre :

Je broie l'oxyde de cuivre commercial, de façon à obtenir des fragments de 2 millimètres et moins.

Je secoue vivement, dans un ballon, 200 grammes de ce produit avec 12 grammes d'oxyde de cuivre moléculaire additionné au préalable de 0,2 gr. de mousse de platine. On poudre ainsi les fragments. Ce produit n'est pas seulement employé pour être mélangé à la substance, mais aussi pour remplir les tubes pour dosage d'azote.

Pour peser la substance à analyser, je me sers d'un tube de verre scellé à une de ses extrémités, et long de 18 centimètres, de sorte qu'on puisse facilement l'introduire dans le tube à combustion. Les parois ont 0,5 mil. d'épaisseur et l'embouchure ne doit pas être rétrécie par fusion. On le ferme avec un bouchon cylindre absolument propre et de qualité parfaite. C'est dans ce tube que l'on fait le mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre. On pèse le tube propre et sec, puis contenant la substance à analyser. On le remplit alors aux deux tiers d'oxyde de cuivre, on ferme et on agite vivement jusqu'à ce qu'on ne distingue plus la substance dans le mélange.

On effectue aussi la combustion des composés liquides au moyen d'oxyde de cuivre. La substance est pesée dans une petite ampoule en verre. Une fois le tube à combustion prêt, on retire la spirale oxydée de 10 centimètres de long, et on garnit le tube d'oxyde de cuivre saupoudré, préparé comme il est dit ci-dessus, jusqu'au point 18 ou 19, on introduit l'ampoule, puis de nouveau de l'oxyde de cuivre sur une longueur de 2 centimètres. Puis on donne contre cette couche un coup sec avec une baguette de verre, de façon à briser l'ampoule. On achève alors, comme à l'ordinaire, le remplissage du tube et on effectue la combustion.

Une fois l'analyse terminée, on bouche hermétiquement le tube et, avant de l'employer à nouveau, on le chauffe légèrement, dans un courant d'air, pendant 10 minutes.

Il suffit, pour une analyse, de prendre 0,1 à 0,2 gr. de substance. J'ai obtenu des résultats excellents avec 0,5-0,7 gr. de substance seulement. Employer plus de 0,15 gr. ne sert qu'à perdre du produit, du temps et du gaz.

Dans les cas exceptionnels de substances très volatiles et très difficiles à brûler, on remplit le tube du point 5 au point 23 avec de l'oxyde de cuivre saupoudré, et l'on répartit la substance entre les points 7 et 10. On emploie alors le brûleur de gauche comme brûleur mobile, en plaçant le vrai brûleur mobile à côté du moyen, de façon à chauffer avec ceux-ci l'intervalle 15 à 45.

Notons que, dans le cas de substances ne renfermant ni halogènes ni soufre, on peut supprimer le mélange de peroxyde de plomb et d'amiante argentée ; dans ce cas aussi on peut raccourcir le tube de 12 centimètres, longueur occupée par ce mélange.

J'ai essayé aussi d'effectuer des analyses dans un tube réduit, de 25 centimètres de long seulement, en diminuant la quantité des divers produits employés pour le remplissage.

Les essais ont donné des résultats très bons et très concordants. Si l'on analyse des substances qu'on peut brûler sans inconvénient dans un excès d'oxygène, on peut aussi réduire à quelques centimètres la couche d'oxyde de cuivre et d'amiante platinée. Le procédé est donc susceptible de diverses modifications, mais j'ai indiqué la méthode qui, dans tous les cas et dans toutes les mains, donne de bons résultats.

Disposition du tube pour les dosages d'azote

Au début, j'ai employé aussi pour les dosages d'azote l'oxyde de cuivre et l'amiante, mais j'ai reconnu quelques inconvénients qui me conduisirent à employer l'oxyde de cuivre saupoudré dont j'ai parlé plus haut. Comme il n'est pas nécessaire, pour les dosages d'azote, de retenir les halogènes ni le soufre, il n'y a pas lieu de se servir du mélange de peroxyde de plomb et d'amiante argentée, mais il faut employer la spirale de cuivre recommandée depuis bien longtemps pour réduire les oxydes d'azote. Je lui donne une longueur de 12 centimètres et j'obtiens ainsi une efficacité plus grande et l'avantage qu'on peut l'employer plusieurs fois de suite, suivant son état, sans la réduire à nouveau. Le schéma suivant représente le remplissage du tube, de même longueur et de même diamètre que le précédent.

L'oxyde de cuivre entre les points 20 et 41 reste toujours dans le tube, il est maintenu par les petites spirales entrant à frottement dans le tube et placées de chaque côté de lui. Seul l'oxyde placé entre les points 8-19 est mobile, il est maintenu, en arrière, par la spirale 5 à 8. Le tube est protégé par une enveloppe d'amiante allant du point 5 au point 55.

On supprime la boîte en tôle et on chauffe directement avec le dernier brûleur la spirale réduite.

Avant la première analyse on chauffe, pendant une demi-heure, le tube en y faisant passer un courant d'oxygène. Après refroidissement on laisse couler l'oxyde de cuivre de la partie gauche du tube dans un verre à précipités.

Pour chasser l'air du tube par de l'acide carbonique, on peut réunir la partie B du tube à combustion avec un tube renfermant du bicarbonate de soude ou de la magnésite.

On peut aussi, et c'est recommandable, employer un appareil de Kipp, en prenant la précaution de faire bouillir le marbre dont on se sert avec de l'eau pour en chasser tout l'air. Je soustrais de chaque détermination d'azote 0,3 c. c. comme correction.

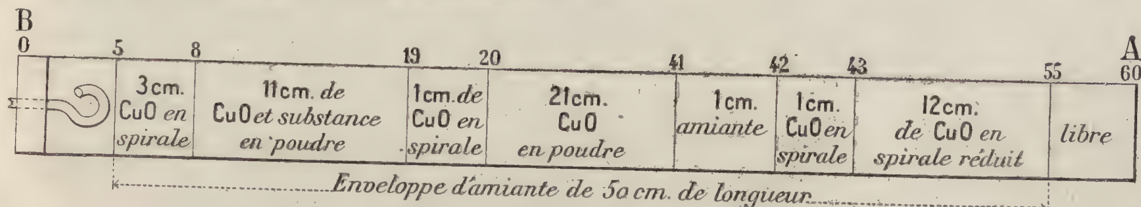


Fig. 2.

Voici comment, au moyen de l'appareil de Kipp, on peut, en 5 ou 6 minutes, chasser complètement et sûrement l'air du tube : on réunit l'appareil, qui ne doit plus renfermer d'air, à l'extrémité B du tube à combustion au moyen d'un tuyau de caoutchouc muni d'une pince de serrage à vis. L'autre extrémité du tube est reliée à la trompe à eau au moyen d'un tube de verre muni d'un bon robinet. On laisse passer lentement l'acide carbonique dans le système en faisant marcher la trompe. Au bout de 5 à 6 minutes on ferme le robinet en continuant l'abduction d'acide carbonique. Une fois le tube rempli on supprime la trompe, l'acide carbonique empêchant toute rentrée d'air.

L'analyse s'effectue comme par la méthode de Dumas en employant seulement le feu des brûleurs comme il a été dit pour le dosage de l'hydrogène et du carbone.

On prend 0,1 à 0,15 gr. de substance pour faire le dosage, mais souvent il suffit d'en prendre moins.

On traite les liquides comme pour le dosage de l'hydrogène et du carbone.

Une fois l'analyse finie, on fait passer passer dans le tube chaud un courant d'air et d'oxygène en continuant à chauffer pendant 10 minutes. On laisse refroidir, on bouche soigneusement et le tube est prêt pour une nouvelle opération.

Les avantages essentiels du procédé que nous venons de décrire sont trop évidents pour qu'il soit nécessaire de les résumer encore. La méthode a été pratiquée pendant une année avec les meilleurs résultats dans mon laboratoire.

Il serait superflu d'indiquer toutes les analyses de contrôle qui ont été effectuées. Je me bornerai aux suivantes.

Corps	Poids de substance	Cent. cubes d'azote	Température	Pression	Azote °/0 calculé	Azote °/0 trouvé
Tribromaniline	0,1457 gr.	5,5	16°	748	4,24	4,25
Chloraniline	0,1982 »	19,3	19°	753	10,98	11,08
Nitrosophénylaminoacétonitrile.	0,1104 »	25,4	20°	752	26,09	26,22
$C^{11}H^8Az^2O^3Br^2$ (1)	0,2156 »	14,5	22°	754	7,47	7,57
$C^{13}H^{21}Az^2Br^4$ (2)	0,1232 »	8,4	17°	750	7,86	7,81

Corps	Substance	H^2O	CO^2	H °/0 calculé	H °/0 trouvé	C °/0 calculé	C °/0 trouvé
	gr.	gr.	gr.				
p-dibromobenzol.	0,1283	0,0406	0,1442	1,69	1,80	30,51	30,66
Tribromphénol	0,2052	0,0170	0,1653	0,91	0,93	21,75	21,97
Chlorobenzol	0,2697	0,1111	0,6318	4,44	4,62	64,00	63,89
Tétrachloroquinone.	0,1522	0,0130	0,1617	0,82	0,95	29,05	28,98
Phényl-p-tolylsulfhydantoïne	0,1784	0,0834	0,4467	4,96	5,19	68,09	68,28
p-tolylsulfhydantoïne	0,1546	0,0602	0,3273	4,39	4,33	57,92	57,74
Dérivé du Thiazol $C^{21}H^{16}Az^2S.HBr$ . . .	0,3759	0,1501	0,8477	5,20	4,44	61,57	61,50
Dérivé de la dicyandiamide $C^9H^8Az^2O$ . .	0,1000	0,0444	0,2373	5,05	4,93	67,49	67,44
» » $C^9H^{10}Az^6O^2$. .	0,1209	0,0482	0,2049	4,31	4,43	46,10	46,20

L'exactitude des résultats, en ce qui concerne l'hydrogène, est à signaler particulièrement. L'oxyde de cuivre saupoudré, employé pour les dosages d'azote, donne aussi les meilleurs résultats pour les dosages de carbone et d'hydrogène.

Possibilité de faire des séparations électrolytiques avec une anode rotative.

Par **M. Donald S. Ashbrook.**

(*Journal of the American chemical society*, XXVI, p. 1283.)

Exner, il y a un an, en travaillant dans ce laboratoire démontra que, en employant un courant de haute densité et de grande tension,avec une anode rotative, il était possible de déterminer 14 métaux par la méthode électrolytique d'une manière beaucoup plus rapide qu'on ne l'avait fait jusque-là. Les dépôts, dans tous les cas, étaient très satisfaisants. Ces résultats constituaient un progrès important dans l'analyse chimique. L'objection, déjà posée, de la lenteur de ce procédé, était supprimée complètement. On peut dire que les recherches d'Exner ont complètement révolutionné l'analyse électrolytique. Il restait à étudier la question de savoir si cette méthode se prêterait aux séparations des divers métaux. Ce point a été le guide des recherches que nous présentons ici.

Il est inutile de revenir ici sur les appareils et la manière de procéder, qui ont été amplement décrits par Exner. Mais les séparations, qui ont réussi et présentent un intérêt scientifique, vont être décrites avec suffisamment de détails pour permettre à d'autres de refaire ces expériences.

Séparation du cuivre.

I. — Aluminium

a) *En solution avec acide sulfurique.* — Dilution 125 centimètres cubes ; 0,1 c. c. d'acide sulfurique (poids spécifique 1,83) ; ND_{100} = 4 à 5 ampères et de 1 à 4,8 volts, temps 10 minutes. Cuivre introduit 0,2696 gr. ; aluminium 0,25 gr. Cuivre trouvé 0,2696 ; 0,2696 et 0,2695. En augmentant le poids d'acide sulfurique à 1 centimètre cube. le dépôt était plus lisse et plus uniforme.

b) *En solution nitrique.* — Dilution 125 centimètres cubes ; 1 centimètre cube d'acide nitrique (poids

---

(1) Dérivé du dibromo-p-nitrophénylpyridonium.

(2) Colorant préparé à partir de la métatoluidine et de la bromocyanpyridine.

spécifique 1,43) ; ND_{100} = 3 ampères et 4 à 5 volts ; durée 20 minutes. Cuivre introduit 0,2874 gr. ; aluminium 0,2500 gr. ; cuivre trouvé 0,2873 gr. 0,2874 gr. et 0,2874 gr. Les conditions indiquées ici furent des plus satisfaisantes dans cet électrolyte. La vitesse était d'environ 3 à 400 révolutions par minute.

c) *En solution phosphorique.* — Dilution 125 centimètres cubes ; 10 centimètres cubes d'acide phosphorique (poids spécifique 1,085) ; 50 centimètres cubes d'une solution à 10 $^0/_0$ de phosphate disodique PO^4Na^2H ; ND_{100} = 5 ampères et 6 volts ; durée 10 minutes. Cuivre introduit 0,2742 gr. ; aluminium 0,2500 gr. ; cuivre trouvé 0,2741 gr., 0,2742 gr. et 0,2741 gr. Ces conditions ont donné les meilleurs dépôts. Ils avaient l'aspect spongieux mais étaient parfaitement adhérents et se lavaient avec facilité. En les dissolvant dans l'acide nitrique et en faisant un essai avec une solution de molybdate d'ammoniaque, il se forma dans tous les cas un léger précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque. Toutefois, le précipité de phosphore était si léger qu'il ne pouvait efficacement modifier le poids obtenu.

II. — Antimoine

a) *En solution tartrique.* — Dilution 125 centimètres cubes ; 8 grammes d'acide tartrique, 25 centimètres cubes d'ammoniaque ; ND_{100} = 5 ampères et 5 volts ; durée 10 minutes. Cuivre introduit 0,2742 gr. ; antimoine 0,2500 gr. Presque tout l'antimoine s'est déposé avec le cuivre.

III. — Arsenic

a) *En solution ammoniacale.* — Dilution 125 centimètres cubes ; 25 centimètres cubes d'ammoniaque ; 2,5 gr. nitrate d'ammoniaque ; ND_{100} = 5 ampères et 7 volts ; durée 15 minutes. Cuivre introduit 0,2742 gr., arsenic 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2740 gr. ; 0,2741 gr., 0,2741 gr. ; le dépôt était de couleur foncé, lisse et adhérent.

b) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions que pour la séparation de l'aluminium. Cuivre introduit 0,2742 gr., arsenic 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2741 gr., 0,2742 gr. et 0,2742 gr.

IV. — Cadmium

a) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions que pour la séparation cuivre et aluminium. Cuivre présent 0,2742 gr. ; cadmium 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2742 gr., 0,2742 gr. et 0,2742.

V. — Chrome

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions que pour la séparation de l'aluminium. Cuivre présent 0,2890 gr., chrome 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2890 gr. ; 0,2891 gr. et 0,2890 gr. On obtint des dépôts meilleurs en commençant avec un courant de 3 ampères augmenté graduellement jusqu'à 5 ampères.

b) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions que pour la séparation de l'aluminium. Cuivre présent 0,2874 gr., et 0,2500 gr., de chrome, cuivre trouvé 0,2874 gr., 0,2875 gr. et 0,2874 gr. Si le courant dépasse 3 ampères, les dépôts pèsent trop. Dans les mêmes conditions, avec le chrome on obtint un résultat négatif. Cela donne 0,0022 gr. d'un métal ayant les réactions du chrome.

c) *En solution phosphorique.* — Toujours mêmes conditions. Cuivre présent 0,2742 gr. ; chrome 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2742 gr., 0,2740 gr. et 0,2742 gr. On trouva dans les dépôts des traces de phosphore.

VI. — Cobalt

a) *En solution nitrique.* — Toujours mêmes conditions. Cuivre présent 0,2874 gr., cobalt 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2875 gr. ; 0,2874 gr. et 0,2874 gr. Dans les électrolytes sulfuriques et phosphoriques, le cobalt est précipité partiellement.

VII. — Fer

a) *En solution sulfurique.* — Toujours mêmes conditions. Cuivre présent 0,2696 gr. ; fer 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2694 gr., 0,2695 gr., 0,2696 gr., 0,2696 gr. et 0,2695 gr.

b) *En solution nitrique.* — Toujours mêmes conditions. Cuivre présent 0,2874 gr., fer 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2873 gr., 0,2875 gr., 0,2874 gr.

c) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2742 gr. ; fer 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2743 gr., 0,2741 gr., 0,2742 gr. En employant 8 ampères pendant 5 minutes, on a eu Cu : 0,2741 gr. De légères traces de phosphores furent trouvées dans les dépôts de cuivre.

VIII. — Plomb

a) *En solution nitrique.* — Les résultats furent trop faibles étant donné que le plomb paraît retenir les dernières traces de cuivre.

IX. — Magnésium

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2696 gr., magnésium 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2696 gr., 0,2696 gr. et 0,2695 gr.

b) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2874 gr., magnésium 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2874 gr., 0,2874 gr. et 0,2875 gr. Quand le courant était trop fort, on obtenait un dépôt blanc qui se dissolvait dans l'acide sulfurique sans effervescence. Une solution neutre de nitrate de magnésie acidifiée par une goutte d'acide nitrique et électrolysée par un courant de 2 ou 3 ampères et de 15 volts pendant 20 minutes donna un dépôt blanc pesant 0,0334 gr.

c) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2742 gr., magnésium 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2742 gr., 0,2740 gr. et 0,2742 gr.

X. — Manganèse

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2890 gr., manganèse 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2890 gr., 0,2891 gr. et 0,2890 gr.

b) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions. Cuivre présent 0,2874 gr., manganèse 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2872 gr., 0,2874 gr. et 0,2874 gr. Une partie seulement du manganèse se déposa sur l'anode à l'état de peroxyde mais aucune particule flottante ne fut observée sur le liquide.

XI. — Nickel

a) *En solution sulfurique.* — On n'obtint aucun dépôt satisfaisant. Toutes les manières furent essayées. Quand les deux métaux étaient en quantité à peu près égale, le nickel paraissait retenir le cuivre. Si, au contraire, le cuivre était en grand excès, il entraînait le nickel avec lui.

b) *En solution nitrique.* — Voir la thèse d'Exner.

c) *En solution phosphorique.* — Dans cet électrolyte le nickel se dépose en partie.

XII. — Urane

a) *En solution sulfurique.* — On adopte toujours les conditions de séparation du cuivre et de l'aluminium. Cuivre présent 0,2890 gr., urane 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2889 gr., 0,2890 gr. et 0,2890 gr.

b) *En solution nitrique.* — Mêmes conditions que pour cuivre et aluminium. Cuivre présent 0,2742 gr., urane 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2742 gr., 0,2741 gr. et 0,2742 gr.

XIII. — Zinc

a) *En solution sulfurique.* — Dilution 125 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'acide sulfurique (poids spécifique 1,83). ND_{100} = 3 à 5 ampères et 5 volts ; durée 10 minutes. Cuivre présent 0,2890 gr., zinc 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2890 gr., 0,2889 gr., 0,2889 gr., 0,2889 gr. et 0,2890. Le courant fut augmenté graduellement. Les dépôts étaient excellents.

b) *En solution nitrique.* — Voir la thèse d'Exner.

c) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions que pour cuivre aluminium. Cuivre présent 0,2635 gr., zinc 0,2500 gr., cuivre trouvé 0,2635 gr., 0,2633 gr. et 0,2634 gr. De légères traces de phosphore furent trouvées dans les dépôts de cuivre.

Séparation du cadmium.

I. — Aluminium

a) *En solution sulfurique.* — Dilution 125 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'acide sulfurique (poids spécifique 1,83) ND_{100} = 5 ampères et 5 volts ; durée 10 minutes. Cadmium présent 0,2727 gr., aluminium 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,2728 gr., 0,2727 gr. et 0,2727 gr. Les dépôts étaient excellents, quoique légèrement spongieux, ils étaient tout à fait adhérents.

b) *En solution phosphorique.* — Dilution 125 centimètres cubes, 10 centimètres cubes d'acide phosphorique (poids spécifique, 1,083) ; 50 centimètres cubes d'une solution à 10 % de phosphate disodique ; ND_{100} = 5 ampères et 7 volts, durée 10 minutes. Cadmium présent 0,3032 gr., aluminium 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3031 gr., 0,3032 gr. et 0,3032 gr. Tous ces dépôts présentaient de légères traces de phosphore.

II. — Chrome

a) *En solution sulfurique.* — On obtint un magnifique dépôt cristallin blanc d'argent mais ayant toujours un poids trop faible.

b) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions que dans la séparation de cadmium-aluminium. Cadmium présent 0,3600 gr., chrome 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3603 gr., 3600 gr., et 0,3600 gr.

III. — Cobalt

a) *En solution sulfurique.* — Dans cet électrolyte le cobalt est en partie précipité. Il en est de même dans une solution phosphorique.

IV. — Fer

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions que pour cadmium-aluminium. Cadmium présent 0,3032 gr., fer 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3031 gr., 0,3032 gr. et 0,3032 gr.

b) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,3032 gr., 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3032 gr., 0,3031 gr., et 0,3032 gr.

V. — Magnésium

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,2727 gr., magnésium 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,2727 gr., 0,2728 gr. et 0,2727 gr.

b) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,2727 gr., magnésium 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,2725 gr., 0,2727 gr. et 0,2727 gr.

VI. — Manganèse

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,3600 gr., manganèse 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3600 gr., 0,3599 gr., et 0,3600 gr.

b) *En solution phosphorique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,3600 gr., manganèse 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,3600 gr., 0,3601 gr., et 0,3600. gr.

VII. — Nickel

a) *En solution sulfurique.* — Mêmes conditions. Cadmium présent 0,2727 gr., nickel 0,2500 gr., cadmium trouvé 0,2727 gr., 0,2726 gr. et 0,2727 gr.
b) *En solution phosphorique.* — Dans cet électrolyte le nickel est précipité en partie.

VIII. — Zinc

a) Le zinc se dépose en même temps que le cadmium en solution sulfurique et en solution phosphorique.

Séparation de l'argent.

I. — Aluminium

a) *En solution nitrique.* — Dilution 125 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'acide nitrique (poids spécifique, 1,43); ND_{100} = 3 ampères et 3,5 volts, durée 15 minutes, argent présent 0,2600 gr., 0,2599 gr. et 0,2600 gr. Les dépôts obtenus dans cet électrolyte sont assez mauvais. Ils étaient peu améliorés par l'addition de nitrate d'ammoniaque. Il fallait prendre beaucoup de précaution en lavant, pour ne pas en perdre.

On put séparer l'argent dans les mêmes conditions, quantitativement du cadmium, du chrome, du cobalt, du fer, du plomb, du magnésium, du manganèse, du nickel et du zinc.

On essaya également la séparation de l'argent d'un certain nombre d'autres métaux dans un électrolyte de cyanure de potassium. On n'obtint aucun succès. Avec le mercure, on put séparer efficacement le magnésium et l'aluminium. Dans les cas du zinc, du fer, du nickel, du cobalt, du zinc, du manganèse et cadmium, on ne put les séparer du mercure. Les électrolytes essayées furent les solutions sulfuriques et nitriques. Nous avons d'autres séparations en cours d'étude.

La détermination gravimétrique de l'acide borique par « extraction » à l'éther

Par **MM. A. Partheil** et **J.-A. Rose.**

(*Archive der Pharmacie*, CCXXXXII, 481).

Nous avons déjà donné un court extrait (*D. chem. ges*, XXXIV, 3611) de notre méthode de détermination gravimétrique de l'acide borique par « extraction » à l'éther. Mais, comme on considère toujours le dosage direct de cet acide comme très difficile, nous avons cru utile de publier le détail de nos recherches, notre procédé n'étant pas, en effet, plus compliqué que celui qui sert à la détermination des graisses. Nous ne passerons pas en revue les mémoires qui ont trait à ce sujet, un travail récent de Prescher sur l'acide borique dans les matières alimentaires renfermant toute la littérature. Il signale même, ce qui nous avait échappé, que Bellocq (*Mon. de la pharm.*, **1896**, 33) a utilisé pour son extraction la solubilité de l'acide borique dans l'éther, sans qu'il en ait déduit un procédé de dosage. Entre temps, Mylius et Meusser ont réalisé le dosage, déclaré inapplicable par Prescher, de l'acide borique au moyen du phosphate de bore (*D. chem. Ges.*, XXXVII, 397).

En ce qui concerne le dosage volumétrique, nous sommes d'accord avec Prescher et d'autres pour reconnaître qu'on peut l'effectuer par acidimétrie, avec addition de glycérine, ou par iodométrie en employant la mannite.

Nous allons exposer nos recherches sur l'acide borique, comment elles nous ont conduit à notre méthode d'extraction, cette méthode elle-même et ses applications à l'analyse des composés minéraux et des produits alimentaires.

Propriétés de l'acide borique dans l'étuve à 105°. — Tout le monde sait que l'acide borique est volatil avec les vapeurs d'eau, d'alcool méthylique et d'alcool éthylique. Schaffgotsch (*Pogg. Ann.*, CVII, 427) déclare même que l'acide métaborique BO^2H se volatilise lentement mais totalement quand on le maintient tel quel à 100°. Mais dans ses expériences, il s'agit uniquement d'une volatilisation avec la vapeur d'eau puisqu'il chauffait soit l'acide borique, soit l'acide métaborique, en vase ouvert sur le bain-marie. Le résultat est tout autre si l'on exclut la présence de la vapeur. Pour le montrer, nous avons chauffé à 105°, dans des ballons tarés, de l'acide borique purifié par cristallisations successives, en employant une étuve chauffée au bain de glycérine.

L'expérience durait douze jours, les pertes de poids observées ont été les suivantes :

0,9685 grammes	BO^3H^3	ont perdu	0,2865	grammes	soit	. . . .	29,58 %
0,9235	»	»	0,2845	»	»	. . . .	30,80 »
0,9800	»	»	0,2880	»	»	. . . .	29,39 »

tandis que la déshydration de BO^3H^3 en BO^2H nécessite une perte de 29,05 %.

Ces expériences montrent qu'il se volatilise un peu d'acide en même temps que l'eau combinée, mais qu'il n'y a pas lieu de parler de volatilisation d'acide borique s'il n'y a pas accès de vapeur d'eau.

En ce qui concerne la détermination gravimétrique de l'acide borique, ces expériences montrent qu'il ne peut être pesé à l'état d'acide métaborique.

Propriétés de l'acide borique en présence de la vapeur d'éther. — Pour déterminer si l'acide borique est volatil avec les vapeurs d'éther, on plaçait une quantité déterminée d'acide dans le ballon taré de l'appareil à extraction que nous décrirons plus loin, puis on y distillait, pendant plusieurs heures, de l'éther préalablement desséché sur du sodium. Après dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique,

on retrouve toujours le poids initial d'acide borique. Cette substance n'est donc pas volatile avec les vapeurs d'éther au point d'ébullition de ce dernier.

Mais il suffit d'une faible teneur en eau pour qu'il y ait volatilisation. En distillant lentement de l'éther ordinaire du commerce additionné de 0,8665 gr. d'acide borique et en titrant iodométriquement avec de la mannite le résidu, on ne retrouva que 0,79088 gr. d'acide ; il s'en était donc volatilisé 0,0756 gr. soit 8,62 °/$_0$ avec les vapeurs du peu d'eau que renfermait l'éther.

Propriétés de l'acide borique dans le vide, sur l'acide sulfurique. — On plaça, dans un flacon taré, 0,9575 gr. d'acide borique cristallisé pur, dans un dessiccateur, sur l'acide sulfurique, en maintenant un vide de 14 millimètres. Au bout de 5 heures et demie, le poids n'avait pas changé, au bout de deux jours, on constata une perte de poids de 0,0015 gr., puis plus aucune variation pendant huit jours.

La faible perte de poids (0,15 °/$_0$) doit évidemment être attribuée à de l'humidité hygroscopique. Il résulte de cet essai que l'on peut, dans le vide sulfurique, dessécher l'acide borique à poids constant sans qu'il se produise de perte en eau ou en acide.

Façon dont se comportent l'acide borique et l'éther dans le vide, sur l'acide sulfurique. — Dans un petit ballon, on plaça de l'acide borique, le tout pesait 22,6754 gr. On recouvrit l'acide borique d'éther et l'on plaça le tout dans un dessiccateur à acide sulfurique en faisant le vide (12-15 millimètres) jusqu'à dessiccation. L'essai terminé, on retrouva à la pesée le poids de 22,6754 gr.

Dans un second essai, on répéta cinq fois le traitement à l'éther et la dessiccation. Le résultat fut le même, on retrouva exactement le poids initial.

Ces essais montrent que, dans les conditions indiquées, il n'y a pas volatilisation de l'acide borique avec les vapeurs d'éther.

Après avoir déterminé dans quelles circonstances on peut peser à poids constant, sans crainte d'une perte quelconque, l'acide borique en présence d'éther, il fallait déterminer la solubilité de l'acide borique dans l'éther. Pour ce faire, on employa soit l'éther anhydre, soit l'éther saturé d'eau.

Détermination de la solubilité de l'acide borique dans l'éther anhydre. — Les déterminations de solubilité furent effectuées comme il suit :

On broyait finement 1 gramme d'acide borique cristallisé et on l'additionnait, dans un flacon bouché à l'émeri, de 100 grammes d'éther préalablement desséché sur du sodium et redistillé à l'abri de l'humidité. Le flacon était alors agité durant 5 heures dans un thermostat d'Ostwald à 25°. On prélevait alors une portion du liquide on la portait dans un ballon taré, on pesait, puis on éliminait l'éther dans le vide, sur l'acide sulfurique. On pesait ensuite l'acide restant

On trouva ainsi que 100 grammes d'éther dissolvent 0,0077 gr. H^3BO^3 ; un essai de contrôle donna 0,0078 gr. ; la moyenne est de 0,00775 gr. à 25°.

Détermination de la solubilité de l'acide borique dans l'éther saturé d'eau. — On procédait comme dans le cas précédent en employant de l'éther agité au préalable à plusieurs reprises avec un excès d'eau.

On trouva ainsi dans deux essais, 0,2412 et 0,2370 gr. BO^3H^3 dissous dans 100 grammes d'éther, soit en moyenne 0,2391 gr. à 25°.

Sans être très soluble dans l'éther humide, l'acide borique l'est donc notablement plus que dans l'éther sec.

Détermination du coefficient de partage entre l'acide borique déci-normal et l'éther. — Dans une burette de 100 centimètres cubes divisée en 1/10 centimètre cube, munie à sa partie inférieure d'un robinet et d'un bouchon à l'émeri à sa partie supérieure, on versait 50 centimètres cubes d'acide borique décinormal ; on ajoutait ensuite de l'éther jusqu'au trait 100. Puis on agitait une centaine de fois pour mélanger les deux liquides. On laissait reposer un quart d'heure, on faisait écouler la partie aqueuse en notant la température, puis on desséchait dans le vide, sur l'acide sulfurique, 20 centimètres cubes de la partie éthérée. Enfin, on pesait le résidu obtenu d'acide borique :

	Essai I	Essai II
Température	26°	17°
Solution borique dans l'eau saturée d'éther	53,6 c. c.	54,6 c. c.
» » l'éther » d'eau.	46,1 c. c.	44,4 »
20 cent. cubes de solution éthérée renfermant BO^3H^3.	0,0025 gr.	0,0025 gr.
1 » » » .	0,000125 »	0,000125 »
La solution aqueuse renferme BO^3H^3	0,30438 »	0,3046 »
1 centimètre cube de solution aqueuse renferme BO^3H^3.	0,00567 »	0,005578 »
Coefficient de partage.	1 : 45,37	1 : 44,62

Le coefficient de partage de l'acide borique entre l'eau et l'éther n'est donc nullement favorable. Pour extraire complètement une solution aqueuse d'acide borique au moyen de l'éther, il fallait donc construire un appareil « d'extraction » permettant un contact excessivement intime de l'éther et de l'eau.

Appareil d'extraction pour la détermination gravimétrique de l'acide borique. — La partie essentielle de cet appareil est un tube en spirale servant à recevoir la solution borique à extraire et qui, établi autour d'un tube, gros comme le doigt, sert à l'ascension des vapeurs d'éther. En haut, le tube en spirale s'élargit en une sphère où s'effectue la séparation de l'éther et de l'eau, elle est réunie au tube ascendant par un tube mince. Le tube ascendant débouche latéralement dans un récipient en entonnoir réuni par sa partie supérieure au réfrigérant et muni, à sa partie inférieure, d'un tube mince qui rejoint la spirale à sa partie inférieure et qui est destiné à amener l'éther au contact de la solution à extraire. Le tube ascendant est réuni par son extrémité inférieure à un petit ballon, il est bon d'avoir plusieurs de ceux-ci.

Marche de l'opération. — On introduit, par l'ouverture où se fixe le réfrigérant, la solution acidifiée à l'acide chlorhydrique dans le tube en spirale, de façon qu'elle atteigne, au maximum, la base de la sphère Puis on ajoute avec précaution de l'éther fraîchement distillé jusqu'à ce que des gouttes de ce liquide commencent à perler à travers la solution pour se rassembler dans la boule. On verse 20 centimètres cubes du même éther dans le ballon, on l'ajuste ainsi que le réfrigérant et l'on chauffe doucement, de façon qu'il ne retombe que quelques gouttes d'éther du réfrigérant. Il est bon de placer un écran d'amiante entre le ballon et la spirale, de façon qu'en été, par exemple, la chaleur du bain-marie ou du brûleur n'amène pas l'éther à l'ébullition dans l'appareil ce qui, naturellement, ferait passer dans le ballon la solution à extraire.

Nous effectuons l'opération pendant 18 heures, puis nous changeons le ballon et nous chauffons de nouveau pendant 2 heures pour nous assurer que l'opération est terminée. La solution éthérée est alors placée dans un dessiccateur à acide sulfurique renfermant, en outre, une petite capsule contenant de la chaux vive. On porte le vide à 12-15 millimètres, on laisse s'évaporer l'éther, puis on pèse le résidu à poids constant comme BO^3H^3.

La solution borique ne doit renfermer ni acides sulfurique, phosphorique ou nitrique, ni de fortes quantités de fer. Nous avons aussi eu l'occasion de remarquer que le chlorure de zinc se dissout dans l'éther. Selmi (*Gazz. chim. ital.*, X, 431) a observé que c'est le cas aussi pour l'acide arsénieux et nous pouvons confirmer son dire. Mais on élimine facilement toutes ces substances : l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ferrique, l'acide nitrique en calcinant le résidu alcalin, le fer à l'état de ferrocyanure, etc.

Nous avons appliqué avec succès cette méthode d'analyse aux divers minéraux renfermant de l'acide borique : boracite, ferroboracite, borocalcite, boronatrocalcite, colemannite, pandermite, pinnoïte, luneburgite, larderellite, ludwigite, homilite, axinite, datolite et tourmaline.

Pour les substances ne renfermant que Ca, Mg, Na, Cl et B^2O^3, telles que la boracite, la borocalcite, la boronatrocalcite, la colemannite, la pandermite, la pinnoïte et la larderellite, on peut effectuer directement l'extraction sur la solution chlorhydrique du minerai.

A titre d'exemple, nous indiquerons comment nous avons procédé pour la pinnoïte.

On dissout au réfrigérant ascendant 4 grammes de substance dans 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On complète ensuite le volume à 200 centimètres cubes.

On traite ensuite 20 centimètres cubes de cette solution. Deux essais successifs donnèrent :

1. 0,3075 gr. = 76,85 °/₀ BO^3H^3. . . . . = 43,37 °/₀ B^2O^3
2. 0,3030 gr. = 75,82 » . . . . = 42,62 »

Dans les deux cas, la détermination iodométrique à l'acide de la mannite donna 42,32 °/₀ B^2O^3.

Dans 25 centimètres cubes de solution on dosa la magnésie, on trouva 25,03 °/₀. MgO.

La formule $MgB^2O^4 + 3H^2O$ correspond à 42,57 °/₀ B^2O^3 et 24,54 °/₀ MgO.

Si le minéral renferme un sulfate, il passe un peu d'acide sulfurique dans l'éther lors de l'extraction et l'on n'arrive plus à sécher l'acide borique à poids constant. Il faut donc l'éliminer au préalable. On le précipite par le chlorure de baryum. Un excès de ce réactif n'offre pas d'inconvénient, comme le montre une expérience spéciale.

Quand la teneur en fer de la solution chlorhydrique du minéral est faible, on peut ne pas s'en occuper. Avec une ferroboracite à 60,32 °/₀ B^2O^3, 27,45 °/₀ MgO et 0,73 °/₀ FeO, l'acide borique séparé fournit une solution qui, après quelque temps, ne donnait qu'une très légère teinte bleue. Si le fer est en proportion un peu forte, il faut d'abord l'éliminer. C'est ainsi que nous procédons de la façon suivante pour la ludwigite.

On dissout au réfrigérant ascendant, dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse, 4,6512 gr. du minéral finement pulvérisé ; puis on porte le volume à 250 centimètres cubes.

Un essai préliminaire ayant montré que l'éther dissolvait une forte proportion du fer de cette solution, on détermina le fer par iodométrie, dans 10 centimètres cubes de liquide. Ce dosage correspondait à 48,63 °/₀ de Fe^2O^3 dans la ludwigite. On additionna alors 50 centimètres cubes de la solution chlorhydrique de 50 centimètres cubes d'une solution de ferrocyanure renfermant la quantité calculée de ce sel pour précipiter tout le fer. On laissa déposer, puis on filtra sur un filtre sec. On effectua le « traitement » sur 25 centimètres cubes du liquide filtré obtenu. Deux essais donnèrent :

1. 0,0591 gr. = 25,40 °/₀ BO^3H^3. . . . . = 14,33 °/₀ B^2O^3
2. 0,0590 gr. = 25,38 » . . . . = 14,31 »

Le dosage de magnésie donna 25,37 °/₀ MgO.

Pour voir si l'acide phosphorique était extrait par l'éther, on traita une solution acidulée à l'acide chlorhydrique de 1 gramme de phosphate de soude dans 20 centimètres cubes d'eau. Au bout de 3 heures, on évapora l'éther. Il resta un résidu d'acide phosphorique. Il faut donc éliminer ce produit avant de doser l'acide borique. Nous employons, dans ce but, le chlorure ferrique préconisé par Polenske. Voici, à titre d'exemple, comment nous analysons la luneburgite.

On dissout dans l'acide chlorhydrique, au réfrigérant ascendant, 5 grammes de luneburgite, puis on complète le volume à 100 centimètres cubes et l'on précipite l'acide phosphorique par un léger excès de chlorure ferrique. On élimine cet excès en alcalinisant par de la soude. On filtre, on acidifie à l'acide chlorhydrique et l'on complète le volume à 200 centimètres cubes.

20 centimètres cubes de solution donneront 0,1310 gr. BO^3H^3 = 26,2 °/₀ BO^3H^3 = 14,78 °/₀ B^2O^3
La formule $3\,MgOB^2O^3P^2O^5 + 8\,H^2O$ correspond à. . . . . 14,66 »

Dans la datolite, borosilicate soluble dans l'acide chlorhydrique, nous avons trouvé 39,0 °/₀ BO^3H^3 = 22,0 °/₀ B^2O^3. La formule correspond à 21,82 °/₀.

L'axinite n'est pas soluble dans les acides. Nous avons donc fondu 4,995 gr. de ce corps avec quatre fois son poids de carbonate potassico-sodique. Le produit pulvérisé fut traité au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique fumant additionné de chlorate de potasse. La solution filtrée, le résidu fut retraité de la même façon. Le mélange des deux solutions fut complété à 300 centimètres cubes. Dans une partie du liquide, on dosa le fer par iodométrie. Dans l'autre, on ajouta la quantité calculée de ferrocyanure et dans une portion aliquote du liquide filtré, on dosa l'acide borique. On trouva ainsi 6,91 % B^2O^3.

L'analyse de l'axinite montre que la présence d'alumine et de manganèse est sans inconvénient.

D'une façon tout analogue, on traita une tourmaline noire de Smarum, en Norvège. Deux déterminations donnèrent 11,73 % et 11,52 % B^2O^3.

Pour ce qui concerne les matières alimentaires, nous avons étudié jusqu'ici le lait, la viande et la margarine. Nous procédons comme il suit.

Dosage de l'acide borique dans le lait. — On alcalinise avec 1 gramme de carbonate de soude, 50 centimètres cubes de lait additionné d'une quantité connue d'acide borique. On évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule en platine. On carbonise le résidu sur une petite flamme, puis on calcine. La cendre est reprise par l'eau, acidifiée à l'acide chlorhydrique, additionnée de quelques gouttes de chlorure de fer pour précipiter l'acide phosphorique, puis d'un peu de soude pour précipiter le fer. On chauffe au bain-marie, filtre et lave soigneusement le précipité à l'eau chaude. Le liquide alcalin est évaporé au bain-marie jusqu'au volume de 10-15 centimètres cubes. Après refroidissement, on l'acidifie à l'acide chlorhydrique, puis on le soumet à l'extraction.

De cette façon, on trouva :

1. 0,0345 gr. BO^3H^3 au lieu de	0,0310
2. 0,0620 » »	0,0620
3. 0,0931 » »	0,0930

Détermination de l'acide borique dans la viande hachée. — On additionnait 20 grammes de viande hachée d'une quantité déterminée d'acide borique, on ajoutait 1 gramme de carbonate de soude anhydre, puis on desséchait, sur le bain-marie d'abord, à l'étuve ensuite. Le résidu était carbonisé d'abord à petit feu, puis calciné dans une moufle et les cendres reprises à l'eau chaude. On éliminait alors l'acide phosphorique exactement comme dans le cas précédent, puis on extrayait à l'éther.

On trouva ainsi :

1. 0,0615 gr. BO^3H^3 au lieu de	0,0930
2. 0,0920 » »	0,0930
3. 0,1245 » »	0,1240

Trois autres essais, faits avec de la viande du commerce traitée de la même façon donnèrent :

1. 0,1388 gr. BO^3H^3 au lieu de	0,0620	soit 0,0768 gr. BO^3H^3	en excès
2. 0,1685 » »	0,0930	» 0,0755 »	»
3. 0,1985 » »	0,1240	» 0,0745 »	»

Le dosage alcalimétrique de l'échantillon 2 donna 0,1681 gr. BO^3H^3, le dosage iodométrique de l'échantillon 3, 0,1988 gr. BO^3H^3. On trouva donc, en moyenne, 0,0756 gr. BO^3H^3 en trop. D'où il faut conclure que le commerçant avait additionné sa viande de la quantité d'acide borique correspondante.

Détermination de l'acide borique dans la margarine. — Les essais préliminaires montrèrent que la graisse de margarine fondue et filtrée ne renfermait pas trace du borax ou de l'acide borique ajouté, non plus que les flocons de caséine, lavés à l'eau et l'éther de pétrole, qui se déposent par fusion de la margarine. Tout l'acide borique peut donc être extrait en lavant la graisse à l'eau chaude, laissant refroidir et décantant le liquide aqueux.

On fondit dans un verre à précipité 50 grammes de margarine additionnés de 20 centimètres cubes d'eau. Une fois l'eau réunie dans la couche graisseuse, on refroidit de façon à solidifier celle-ci, on la perce avec une baguette de verre et on fait couler l'eau. On répète deux fois ce lavage, on réunit les solutions, on alcalinise, évapore au bain-marie et calcine. On reprend les cendres par l'eau, on acidifie à l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther.

On trouva ainsi :

1. BO^3H^3	0,0512 gramme
2. BO^3H^3	0,0512 »

Par agitation avec de l'eau chaude dans un entonnoir à robinet, on trouva pour la même margarine :

1. BO^3H^3	0,0488 gramme
2. BO^3H^3	0,0490 »

Dans les fabriques, on a coutume d'ajouter à la margarine l'acide borique sous forme de borax. Comme on élimine ainsi plus ou moins d'eau de la graisse, on ne peut déterminer *a priori* la teneur du produit final. Les déterminations qui précèdent correspondent à une teneur en borax de la margarine de 0,157 et 0,151 %.

Notre méthode est, sans conteste, plus commode et plus exacte que toutes les autres méthodes gravimétriques actuelles. En outre, elle permet le contrôle de la pureté de l'acide borique pesé. On peut le volatiliser en l'évaporant, à plusieurs reprises, avec de l'alcool méthylique et déduire, s'il y a lieu, le résidu du poids précédemment trouvé. L'opération est évidemment longue, mais on peut effectuer simultanément toute une série de déterminations, sans que l'analyste ait besoin de beaucoup d'attention ni d'activité. Les méthodes volumétriques ou colorimétriques peuvent être préférées pour s'orienter dans le contrôle des matières alimentaires, mais il vaut mieux employer notre procédé dans les cas qui relèvent des tribunaux.

Contribution à la connaissance des réactions des alcaloïdes. La vératrine

Par **M. G. Reichard**

(*Pharmaceutische Centralhalle*, **1905**, p. 644).

On sait que les graines de *Sabadilla officinalis* renferment plusieurs alcaloïdes. Sous le nom de vératrine on connaît un mélange de tous les alcaloïdes des graines de *Sabadilla* ; la vératrine même, cristallisée ou amorphe, en est le principal composant. Parmi les autres il convient de citer la sabadinine et la sabadine qui sont cristallisées. Les réactions indiquées ci-dessous se rapportent au mélange de tous ces alcaloïdes qui trouve son emploi en thérapeutique sous le nom de « veratrinum purissimum » (*Ph. G. IV et D. A.-B. IV*).

On connaît depuis longtemps, comme réaction d'identification de la vératrine la belle coloration violet-rouge qu'elle donne avec l'acide sulfurique concentré Mais il faut remarquer que cette réaction n'est pas particulière à la vératrine, mais qu'elle se produit avec d'autres alcaloïdes, la papavérine en particulier. J'ai étudié cette réaction d'assez près et j'en signalerai les points principaux. Pour réussir la réaction il faut employer de l'acide concentré et de la vératrine solide, ce qui ne veut pas dire qu'elle ne puisse s'obtenir en solution aqueuse ; des essais soigneux m'en ont convaincu.

Quand on verse une goutte d'acide sulfurique concentré on voit se développer déjà à froid une belle coloration rouge-cerise très stable. Au contact de l'air la coloration vire peu à peu au rouge-violet ; cette modification provient d'une absorption d'eau par l'acide sulfurique. En chauffant avec précaution on voit en effet le liquide reprendre sa teinte primitive. Par contre, en ajoutant de l'eau en excès au liquide rouge-cerise, toute coloration disparaît. Il en est de même si l'on traite la vératrine par de l'acide dilué. L'alcaloïde se dissout alors lentement pour former une solution incolore qu'on peut conserver pendant plusieurs jours sans qu'elle se modifie.

En chauffant, c'est-à-dire en évaporant l'eau en excès, les colorations que nous avons indiquées se produisent à divers degrés. On peut ainsi observer des teintes allant du violet pur au bleu, cela dépend de la proportion d'eau restant dans le liquide. Mais, ce qui est caractéristique pour la réaction de l'acide sulfurique sur la vératrine, c'est que la coloration et la décoloration peuvent s'observer à plusieurs reprises successives. La production de cette coloration doit être due à une réduction de la vératrine.

J'ai trouvé une autre réaction, qui ne se produit pas avec les autres alcaloïdes et qui se passe avec le nitrate ou le chlorure de mercure. On est enclin à considérer les combinaisons mercurielles, en particulier le nitrate de protoxyde, comme facilement réductibles; or, ce nitrate est absolument passif avec la vératrine.

J'ai opéré de la façon suivante : On broyait au mortier d'agate un petit cristal de nitrate mercureux avec un peu de vératrine. Puis on ajoutait une goutte d'eau au mélange placé sur une plaque de porcelaine vernissée. Il ne se produisit aucune action, ni en rajoutant de l'eau au fur et à mesure de son évaporation, ni par addition d'acide chlorhydrique. Même en ajoutant au mélange de l'acide sulfurique concentré, on n'observa aucune action, alors qu'on aurait, dans ce cas, dû observer au moins une coloration rouge, mais en 12 heures et plus, il ne se manifesta aucun changement.

Les mêmes essais furent répétés avec du bichlorure de mercure sans que l'eau ou l'acide chlorhydrique manifestassent une influence. En présence d'acide sulfurique concentré il se forma de petits points noirâtres et toute la surface baignée par l'acide se colora en brun passant peu à peu au jaune. Au bout de 12 heures la coloration s'était seulement un peu accentuée. En ajoutant alors une goutte d'acide chlorhydrique on n'observe rien de nouveau. Il ne s'agit évidemment là que d'une réduction partielle du sel de mercure.

Il faut donc considérer comme caractéristique pour la vératrine le fait qu'elle ne réagit pas avec les sels de mercure, en particulier avec les sels de protoxyde.

Voici les phénomènes qu'on observe avec l'iodate de soude, ils varient beaucoup suivant comment on opère. En ajoutant au mélange broyé de vératrine et d'iodate une goutte d'eau, il n'y a pas de réaction ; en remplaçant l'eau par de l'acide chlorhydrique le mélange se colore en jaune et sent l'iode ; en employant de l'acide sulfurique à la place d'acide chlorhydrique, il se produit immédiatement une séparation d'iode noir. Toutes ces réactions se passent à la température ordinaire.

J'ai employé la méthode qui consiste à faire des essais comparatifs avec l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique pour quelques autres réactions :

En présence d'eau un mélange broyé de vératrine et de molybdate d'ammonium se colore peu à peu en jaune ; il en est de même en présence d'acide chlorhydrique ; l'acide sulfurique donne naissance à une coloration bleu pâle qui fonce peu à peu.

Avec le métavanadate d'ammonium et l'eau on obtient avec le temps une faible coloration jaune ; avec l'acide chlorhydrique à 25 $^0/_0$ la coloration jaune est immédiate et il se forme en outre une masse rouge brun. L'acide sulfurique agit plus énergiquement, il forme une tache fortement jaune au milieu de laquelle on observe la même masse rouge brun.

Avec l'acide tungstique pur (TuO^3) et l'eau j'ai obtenu, au bout d'un certain temps, une coloration bleu pâle, bien que la vératrine, ou l'acide tungstique soient peu solubles dans l'eau. Il est à signaler qu'on n'observe, avec ce réactif, aucune différence entre l'emploi de l'acide chlorhydrique et celui de l'acide sulfurique. Il se développe une coloration bleue qui fonce au bout de quelques heures.

Avec le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique, la teinte, d'abord jaune, vive au vert ; avec l'acide sulfurique, la teinte, d'abord rouge-cerise vire également au vert et au bout de 12 heures le produit de la réaction est d'un vert intense uniforme.

Les propriétés réductrices de la vératrine se manifestent également dans les réactions suivantes.

En ajoutant une trace de vératrine à une goutte de solution de trichlorure de bismuth, celle-ci se colore en jaune ainsi que le précipité en l'espace de 12 heures. On obtient le même résultat en humectant d'acide chlorhydrique un mélange broyé de vératrine et de sous-nitrate de bismuth en poudre.

Avec le sulfate de cuivre et l'acide sulfurique on obtient une coloration rouge due à l'acide ; avec l'acide chlorhydrique la coloration est verte, assez stable mais pâlit peu à peu et disparaît après une douzaine d'heures. L'emploi comparatif de ces deux acides avec le sulfate de cuivre donne des résultats caractéristiques pour la vératrine. Il convient de répéter ces réactions avec l'oxychlorure cuivreux (Cu^2Cl^2O) dont j'ai indiqué la préparation (*Pharm. Centralb.* XLVI, 309). En broyant la poudre verte avec de la vératrine et ajoutant un peu d'eau, on observe une coloration bleu verdâtre qui se produit en 12 heures. L'acide chlorhydrique dissout le mélange avec une coloration vert clair, par évaporation spontanée il se forme des aiguilles incolores qui sont vraisemblablement du chlorure cuivreux. L'acide sulfurique lui donne une coloration centrale vert foncé, presque noire, la partie extérieure de la goutte paraissant plus claire. Je suppose que, dans ce cas, il se sépare du protoxyde de cuivre. Il est à signaler que la coloration brun rouge ne se produit pas au contraire de ce qui a lieu avec le sulfate. En abandonnant à lui-même le produit de la réaction, la masse passe au blanc bleuâtre puis devient incolore.

Pour montrer combien ces réactions dépendent du mode opératoire, nous indiquerons que si l'on humecte d'eau le mélange de vératrine et de sulfate de cuivre, qu'on remplace au fur et à mesure l'eau évaporée pendant quelques heures, puis qu'au résidu sec on ajoute une goutte d'acide sulfurique, la masse prend une belle coloration verte. Il faut donc admettre que la vératrine réagit déjà en solution aqueuse.

Je citerai encore les points principaux qu'on observe en faisant réagir les prussiates jaune et rouge sur la vératrine. On place un petit cristal de l'un ou l'autre de ces sels sur une plaque de porcelaine, on ajoute un peu d'eau et on laisse évaporer. Au résidu on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique ; avec le prussiate rouge on obtient une coloration verte plus foncée au centre de la goutte qu'aux bords et avec la prussiate jaune il se forme, en 12 heures, un résidu d'un blanc de neige.

Nous avons vu que le nitrate mercureux ne réagit pas avec la vératrine, en ajoutant au mélange du sel et de la base une goutte d'acide sulfurique puis un cristal de prussiate rouge ou jaune, on obtient rapidement une belle coloration bleue, dont le ton est surtout riche avec le prussiate jaune.

En ajoutant une pointe de couteau de vératrine à une goutte de formaldéhyde à 40 $^0/_0$ et laissant évaporer, on obtient en 12 heures une masse d'un blanc de neige entourée d'un anneau de même aspect et qui ressemble absolument au produit obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique et du prussiate jaune sur la vératrine.

En employant, au lieu de formaldéhyde, une solution concentrée de sulfocyanure de potassium, on n'obtient au début aucune réaction apparente. Mais dans l'espace de 12 heures le résidu se colore en jaune. En ajoutant de l'acide sulfurique concentré au produit obtenu avec la formaldéhyde ou avec le sulfocyanure, en observe d'abord une coloration jaune sale qui disparaît peu à peu. Il s'est donc, sans aucun doute, produit, dans les deux cas, une modification totale de l'alcaloïde puisqu'il ne se colore plus en rouge avec l'acide sulfurique.

En ajoutant à une goutte d'une solution concentrée de trichlorure d'antimoine un peu de vératrine, celle-ci se transforme, en quelques heures en une matière résineuse colorée en brun noirâtre ; cette matière est insoluble dans l'acide chlorhydrique froid.

La réaction de la vératrine avec le chlorure ferrique se rapproche de celle de l'aconitine. Elle se dissout à froid en un liquide vert jaune clair dans la solution concentrée et neutre du sel ferrique ; cela doit être dû à la formation de chlorure ferreux et de chlorhydrate de vératrine. En ajoutant au résidu sec un peu d'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration rouge, preuve que la vératrine est restée, au moins en partie, inaltérée.

Le nitrate de cobalt ne réagit, ni à froid, ni à chaud avec la vératrine ce qui permet de la distinguer de nombre d'alcaloïdes. Si au mélange de nitrate de cobalt et d'alcaloïde on ajoute une goutte de soude, il se produit le précipité bleu connu qui passe partiellement en solution ; par évaporation spontanée à l'air on obtient une masse noire qui paraît vert sale dans les parties les moins épaisses. En ajoutant alors un peu d'acide sulfurique, il se colore peu à peu en vert et finit par former une solution verte, par une nouvelle addition on obtient un résidu blanc. En remplaçant l'acide sulfurique par de la soude, la masse noire paraît foncer encore, tandis que l'acide nitrique n'a qu'une action très faible. Ce produit noir est absolument mat, sans places brillantes et est caractéristique pour la vératrine.

ÉCLAIRAGE

Etudes sur le sulfure de fer, avec des considérations spéciales sur l'élimination de l'hydrogène sulfuré du gaz d'éclairage.

Par **M. L. Gedel**.

(*Journal fur Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, **1905**, p. 400.)

I. — Introduction.

Nous avons été conduit aux recherches exposées dans ce mémoire par le fait que si la question de l'élimination de l'hydrogène sulfuré du gaz peut être considérée comme résolue pratiquement, l'explication théorique des phénomènes qu'elle comporte est encore, aujourd'hui, donnée de plusieurs façons différentes.

Jusqu'au milieu du siècle précédent, on se servit presqu'exclusivement de chaux comme substance purifiante, pour éliminer soit l'acide carbonique, soit l'hydrogène sulfuré. On se servait soit d'un lait de chaux, soit de chaux éteinte sèche.

On obtenait ainsi un produit renfermant surtout du carbonate, du sulfure et de l'hydrate non transformé, ainsi que du sulfure d'ammonium et des combinaisons du cyanogène en petites quantités. Le sulfure de calcium se décompose à l'air en donnant de l'hydrogène sulfuré, aussi les alentours des usines à gaz étaient-ils empoisonnés. Déjà, au début du XIXe siècle, on avait donc cherché à substituer d'autres produits à la chaux.

Philipps, en 1835 (*J. f. Gasbeleucht.*, **1858**, 109), avait cherché à employer les solutions de fer ; Croll, en 1849 (*Eng. Pat.* du 28 nov. **1849**) avait breveté une masse purifiante à base d'oxydes de manganèse, de zinc et de fer. Mais ces procédés ne furent pas appliqués industriellement.

En 1849, Clarke Hills brveta un mode de purification : l'oxyde de fer, qu'il employait depuis 1840. Laming avait déjà pensé à l'hydrate ferrique deux ans auparavant (*Eng. Pat.* du 4 novembre **1847**). Il s'en suivit de longs débats entre Hills et Laming. Le premier eut gain de cause, mais le nom du second resta attaché à la masse de purification consistant essentiellement en un mélange de chaux et d'oyde de fer.

Au point de vue de la régénération de la masse, le brevet de Hill fut aussi reconnu valable aux dépens de celui de Laming.

La masse qu'on préparait alors, le mélange de Laming était constitué par un mélange intime de chaux, de copeaux de fer et d'une solution de sulfate ou de chlorure de fer. On abandonnait ce mélange à l'air. La masse obtenue ainsi renfermait alors de l'hydrate ferrique, du chlorure ou du sulfate de chaux et un excès de chaux éteinte.

Au cours des années, le procédé s'implanta de plus en plus et, en 1868, au VIIIe Congrès de l'union des industriels allemands du gaz (*Journ. f. Gasbeleucht.*, **1868**, p. 254), on posa la question suivante : Que devient le fer lors de la réaction du gaz sur l'oxyde de fer ou le mélange de Laming ? » On préjugeait ainsi que la masse ne renfermait aucun excès de chaux.

La commission instituée pour l'étude du processus de purification admit qu'il se formait du sulfure de fer et du soufre, par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de fer. Lors de la régénération, elle pensait que tout le soufre se séparait, sauf une petite partie transformée en sulfate. Il doit y avoir aussi, pendant la purification, décomposition, dans une certaine mesure, de l'hydrogène sulfuré, puisque la masse renferme plus de soufre que la quantité qu'on calcule théoriquement.

Si l'hydrogène sulfuré entre en réaction avec l'oxyde de fer, le fer et le soufre doivent en tous cas être dans le rapport atomique de 2 à 3, qu'il se forme du sesquisulfure Fe^2S^3, du sulfure FeS et du soufre libre ou du bisulfure et du monosulfure.

Brescius (*Journ. f. Gasbeleucht.*, **1869**, p. 62), pour répondre aux questions posées par la commission, a cherché à établir la théorie du processus de purification. Il employait, pour ses essais, de l'hydrate ferrique obtenu en précipitant par l'ammoniaque une solution de chlorure ferrique. Le produit ainsi préparé était placé dans un tube et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré. La réaction s'effectuait avec un dégagement de chaleur sensible. Une fois la transformation achevée, on traitait la substance par l'acide azotique pur pour doser le fer et le soufre.

L'équation de la réaction simple



$$Fe^2O^3, xH^2O + 3H^2S \longrightarrow Fe^2S^3 + 3H^2O + xH^2O$$

indique pour 80 parties de fer 48 parties de soufre. Or, Brescius obtint 50,133 p. de soufre. Pour expliquer cet excès, il admit que de faibles quantités d'air, en pénétrant dans l'appareil, oxydaient le sulfure de fer avec mise en liberté du soufre et que l'oxyde ainsi régénéré réagissait à nouveau sur l'hydrogène sulfuré.

On peut aussi, suivant Brescius, admettre une action de contact de l'oxyde ou du sulfure ferrique, grâce à laquelle l'hydrogène sulfuré serait décomposé en ses éléments. Seul le soufre en excès était soluble dans le sulfure de carbone, Brescius se trouvait donc en présence d'un sesquisulfure. Quand on

traite ce produit par de l'acide chlorhydrique dilué, il se sépare une certaine quantité de soufre soluble dans le sulfure de carbone d'après la réaction :



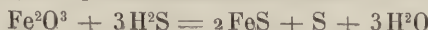
$$Fe^2S^3 + 4\,HCl = 2\,FeCl^2 + 2\,H^2S + S^2$$

Donc, d'après Brescius, l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique donne naissance, à la température ordinaire, à du sesquisulfure Fe^2S^3.

Des recherches de Brescius il découle encore que l'hydrogène sulfuré sec est sans action sur l'oxyde de fer sec et que l'hydrogène sulfuré humide agit très lentement sur l'oxyde de fer sec ; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'on observe un noircissement. Grâce à l'humidité du gaz, l'oxyde se réunit en petites masses dont la superficie se transforme en sesquisulfure sans que l'intérieur soit attaqué.

Berzélius (*Lehrb. der Chem.*, 4ᵉ éd., III, 337), Knapp (*Lehrb. d. chem. Technol.*, 3ᵉ éd., p. 579), Bolley (*Handb. d. chem. Technol.*, I, 216), d'Harcourt (*De l'éclairage au gaz*, 2ᵉ éd., 315), Schilling (*Handb. d. Steinkohlengasbel.*, 3ᵉ éd., 131) et Graham-Otto (*Lehrb. d. Chem.*, 4ᵉ éd., 1088) estimaient aussi que l'action de l'acide sulfhydrique sur l'hydrate ferrique donnait naissance à du sesquisulfure de fer.

Par contre, on peut aussi supposer qu'il se forme du monosulfure et du soufre libre :



$$Fe^2O^3 + 3\,H^2S = 2\,FeS + S + 3\,H^2O$$

C'est l'avis de Wagner (*Handb. d. Technol.*, V, 284), de Schwarz (*Die Chem. u. Indus. unserer Zeit.*, 85) et de Clegg (*Pract. treatise of coalgas*, 3ᵉ éd., 200). L'oxyde ferrique serait, dans cette hypothèse, d'abord réduit en protoxyde par l'hydrogène sulfuré avec formation de soufre libre, puis le gaz réagirait sur le protoxyde en donnant du sulfure.

Cox (*Journ. f. Gasbel.*, **1869**, 584) comfirme les résultats de Brescius, sauf en ce qui concerne le soufre libre. D'après lui, il ne provient ni d'une action de contact ni d'une oxydation de sesquisulfure. Il admet qu'il y a simplement décomposition de l'hydrogène sulfuré dont est encore imprégnée la masse lorsqu'on la retire du tube. En outre, Cox montre que même en l'absence totale d'air il se forme de petites quantités de sulfate de fer. Il fit réagir en tube scellé, fréquemment agité de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrate ferrique. Ouvrant le tube au bout d'un jour, après que la réaction était complètement terminée, il obtint dans la solution filtrée claire la réaction de l'acide sulfurique et celle du fer.

Des recherches de T. Wright (*Journ. of. chem. soc.*, **1883**, 156) il résulte que l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique donne naissance à du monosulfure et à du soufre libre, ainsi qu'à du sesquisulfure, ce dernier en proportion 3 à 5 fois plus forte. Le produit de la réaction, une fois sec, est fortement pyrophorique, tandis qu'à l'état humide il ne s'oxyde que lentement.

Jusqu'en 1867, voici ce qu'on pensait de la régénération du mélange de Laming :

On admettait que le sesquisulfure se décompose à l'air suivant l'équation :



$$Fe^2S^3 + 8\,O = 2\,FeSO^4 + S$$

Il se sépare ainsi un tiers du soufre total. Le carbonate de chaux contenu dans le mélange réagit alors sur le sulfate :



$$2\,FeSO^4 + 2\,CaCO^3 = 2\,CaSO^4 + 2\,FeCO^3$$

On doit donc obtenir sous forme de sulfate de chaux les 2/3 du soufre du mélange. Le carbonate ferreux se transforme en oxyde ferrique, en dégageant de l'acide carbonique sous l'action de l'air.

Schilling (*Journ. f. Gasbeleucht.*, **1867**, 330), en étudiant la régénération, constata qu'il ne se forme pas de sulfate ferreux et que le processus s'effectue simplement suivant l'équation :



$$Fe^2S^3 + 3\,O = Fe^2O^3 + 3\,S$$

Il est donc inutile, pour cette opération, que la masse renferme un excès de carbonate de chaux.

D'après Buhe (*Journ. f. Gasbel.*, **1868**, 336), quand on expose à l'air du sulfure de fer humide, il se forme soit du sulfate et du soufre, soit de l'oxyde et du soufre. Si le sulfure est sec, il se forme exclusivement de l'oxyde et du soufre.

Gélis n'a trouvé que des traces de sulfate ferreux et admet l'équation :



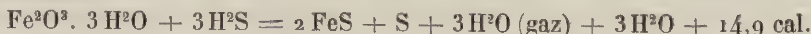
$$2\,FeS + 3\,O = Fe^2O^3 + 2\,S$$

Il suppose que lors de la purification il ne se forme pas de sesquisulfure, mais du monosulfure et du soufre.

Wagner (*Journ. f. Gasbel.*, **1869**, 180) a établi que le monosulfure se transforme, à l'air, principalement en oxyde et soufre ; en outre, il se produit un peu de sulfate ferreux. La chaleur favoriserait la formation du sulfate, l'humidité active la régénération sans agir sur la production d'acide sulfurique.

On substitua, par raison d'économie, les minerais de fer aux sels de fer usuels et à l'hydrate préparé à partir de ceux-ci, qu'on avait employés au début. Mais bien que le procédé se soit rapidement perfectionné d'une façon complète, l'explication théorique en resta indécise.

Bunte (*Journ. f. Gasbel.*, **1903**, 709) en étudiant le procédé de purification a envisagé la tonalité thermique de la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'hydrate ferrique. En admettant qu'il se forme $2FeS + S$ on obtient :



$$Fe^2O^3.\,3\,H^2O + 3\,H^2S = 2\,FeS + S + 3\,H^2O\,(gaz) + 3\,H^2O + 14{,}9\text{ cal.}$$

d'où il résulte que la décomposition de 1 mètre cube d'hydrogène sulfuré dégage 222 calories.

L'équation de génération s'écrit :



$$2\,FeS + S + 3\,O + 3\,H^2O = Fe^2O^3.\,3\,H^2O + 3\,S + 145\text{ cal.}$$

il se dégage donc 2160 calories lors de la génération d'une quantité de mélange correspondant à 1 mètre cube d'hydrogène sulfuré. Le dégagement de chaleur total correspondant à l'élimination d'un mètre cube d'acide sulfhydrique est donc de 1382 calories.

Tant qu'on maintient séparées les opérations de purification et de régénération, ce dégagement de calorique est à peine sensible, soit à cause de l'état de dilution de l'hydrogène sulfuré, soit à cause de la transmission de chaleur à travers la masse et les parois métalliques du récipient. Mais en effectuant simultanément les deux réactions, la variation thermique décuple à peu près et doit dès lors être prise en considération, même si une partie de la chaleur est employée à élever la température de la masse. Il faut prendre garde que la régénération ne s'accélère pas trop, la chaleur résultante aurait pour effet de dessécher la masse en influant fortement sur l'efficacité. Une fois la masse sèche elle s'échauffe encore plus vite, la consommation de chaleur employée à la volatilisation de l'eau ayant cessé. Le soufre peut alors entrer en fusion, agglomérer le mélange et donner ainsi lieu à des troubles de fabrication.

A part les travaux de Deicke, de Brescius et de Cox en 1868 et 1869 et celui de Wright en 1883, il n'a pas été publié d'études analytiques sur les sulfures de fer produits dans la purification du gaz, et les auteurs actuels expliquent encore le processus de façons différentes. Il était donc intéressant d'étudier les réactions qui interviennent dans cette opération. C'est le but que je me suis proposé sur le conseil de M. le Prof. Bunte. J'ai également considéré les combinaisons directes du soufre avec le fer.

Nous allons tout d'abord passer en revue les combinaisons connues du soufre et du fer.

Ce sont : l'hémisulfure de fer Fe^2S, le sulfure Fe^8S, le monosulfure FeS, le sesquisulfure Fe^2S^3, le sulfosulfure ou pyrite magnétique Fe^7S^8 ou Fe^8S^9, l'oxysulfure $Fe^2O^33Fe^2S^3$ et le bisulfure FeS^2.

On prépare le sulfure Fe^8S d'après Arfvedson (*Pogg Ann.*, I, 72), en dirigeant de l'hydrogène sur du sulfate basique $SO^3, 2Fe^2O^3$ porté au rouge. L'hémisulfure s'obtient, d'après le même auteur, en traitant de la même façon le sulfate ferreux. Rammelsberg (*Pogg Ann.*, CXXI, 337) a obtenu l'oxysulfure en faisant agir au-dessous du rouge blanc l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde ferrique. Berzélius (*Lehrb. der Chem.*, 4e éd., III, 437). Bredberg (*Pogg. Ann.*, XVII, 271) et Rammelsberg ont préparé la pyrite magnétique en chauffant au rouge le bisulfure. Rammelsberg l'a également obtenue en chauffant longtemps au rouge l'oxyde de fer dans un courant d'hydrogène sulfuré.

D'après ces indications, on voit que le sulfure Fe^8S, l'hémisulfure, l'oxysulfure et la pyrite magnétique se forment à des températures élevées et inégalement plus élevées que celles qui interviennent lors de la purification du gaz. Ces combinaisons sont donc sans intérêt pour nos recherches. Il en reste donc trois à considérer, le monosulfure, le bisulfure et le sesquisulfure.

Par voie sèche, à partir du fer et du soufre, la préparation du monosulfure nécessite une température notablement plus élevée que celle à laquelle s'effectue la purification du gaz. Dans cette opération il faut tenir compte du fait que l'acide sulfhydrique doit d'abord réduire le sesquioxyde de fer en protoxyde, puis transformer celui-ci en monosulfure. En ce qui concerne le bisulfure, lui aussi ne peut se former que par réaction secondaire entre le monosulfure et le soufre libre. La chaleur libérée dans la première réaction peut, dans ce cas, jouer un rôle.

Par voie humide, on peut facilement, comme l'on sait, préparer le monosulfure en précipitant par les sulfures alcalins les sels de protoxyde de fer. La combinaison noire formée s'oxyde rapidement à l'air en oxyde ferrique et soufre ; le dégagement de chaleur peut être suffisant pour enflammer la masse. Le monosulfure est soluble dans les acides sans mise en liberté de soufre.

Le bisulfure se forme lorsqu'on chauffe au-dessus de 100 du soufre et du monosulfure, ou lorsqu'on dirige à la même température, un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'oxyde de fer, dans ce cas il se forme aussi du monosulfure. On rencontre, dans la nature, deux modifications de ce composé : la pyrite blanche et la pyrite jaune ou simplement pyrite. Sous cette dernière forme, elle résiste très bien à l'oxydation atmosphérique. La pyrite blanche, par contre, est très oxydable et se recouvre, à l'air, d'une croûte de sulfate de fer. Le bisulfure n'est pas attaqué par les acides autres que l'acide azotique.

Rammelsberg indique qu'on peut préparer le sesquisulfure par voie sèche en chauffant au rouge du fer et du soufre ; il a effectué cette opération dans un ballon, en poussant la température jusqu'au ramollissement du verre. Dans des essais analogues, Berzélius n'a pas obtenu de sesquisulfure, mais de la pyrite magnétique Fe^7S^8 ; ce savant a préparé le sesquisulfure en faisant agir, au-dessous de 100°, l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique. Brescius a opéré de même.

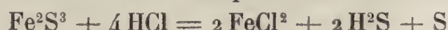
Berzélius a obtenu le même produit par voie humide en précipitant une solution d'un sulfure alcalin par un sel ferrique ; en opérant de façon inverse, c'est-à-dire en ajoutant le sulfure à la solution ferrique, il se forme tout d'abord un sel ferreux avec dépôt de soufre puis du monosulfure. Le précipité noir, obtenu par le premier procédé, s'oxyde rapidement à l'air en oxyde de fer et soufre. A l'état sec il est assez stable, d'après Berzélius.

Les avis sont partagés sur l'action de l'acide chlorhydrique sur le sesquisulfure. D'après Berzélius, il se forme du bisulfure :



$$Fe^2S^3 + 2\,HCl = FeS^2 + FeCl^2 + H^2S$$

D'après Brescius, il y a formation de soufre sans production de bisulfure



$$Fe^2S^3 + 4\,HCl = 2\,FeCl^2 + 2\,H^2S + S$$

Avant de passer à mes recherches proprement dites, je dirai quelques mots de l'hydrate que j'ai employé. La plus grande partie de mes expériences ont porté sur de l'hydrate ferrique pur et de l'hydrogène sulfuré. Pour quelques essais seulement je me suis servi de mélange de Lamming provenant d'une usine à gaz.

La façon dont se comporte l'hydrate ferrique fraîchement précipité à l'égard de l'humidité atmosphé-

rique offre ce gros inconvénient qu'on ne part jamais du même produit initial. Suivant la température et le degré de saturation de l'atmosphère, la teneur en eau est variable. Il résulte des recherches de Ruff (*D. chem. Ges. B.*, **1901**, III, 3417) que, dans les conditions normales, le seul hydrate réellement stable est l'hématite brune $2Fe^2O^3\,3H^2O$.

Van Bemmelen (*Rec. trav. ch. des Pays-Bas*, VII, 36) a montré que le composé rouge qu'on désigne d'ordinaire sous le nom d'hydrate ferrique est un colloïde. On ne peut donc considérer le composé $Fe^2O^3\,H^2O$ que comme un état limite atteint vers 100° environ ; on l'obtiendrait aussi à une température inférieure en abaissant notablement la tension de la vapeur d'eau de son atmosphère.

Van Bemmelen et Klobbie (*J. prakt. Ch.*, XLVI, 496) ont montré que la teneur en eau de l'hydrate ferrique dépend : 1° de la modification qu'il a déjà subie par dessiccation ; 2° de la tension de la vapeur d'eau ; 3° de la température. Il en résulte qu'on ne peut baser une différenciation des hydrates ferriques sur la proportion d'eau qu'ils renferment et que l'hydrate ferrique peut exister, soit comme colloïde rouge, soit comme colloïde jaune.

Dans les essais décrits ci-dessous, j'ai toujours employé de l'hydrate séché à 100° environ ; il avait la composition $Fe^2O^3\,H^2O$.

Voici le résumé de mon travail expérimental :

Partant des essais de Berzélius et de Rammelsberg sur les sulfures de fer, j'ai répété les expériences de ces savants. Rammelsberg s'est borné aux préparations par voie sèche. Berzélius a étudié aussi les combinaisons sulfurées obtenues par voie humide. Pour le reste, j'ai établi les conditions dans lesquelles, lors de la purification du gaz, l'hydrogène sulfuré réagit sur l'hydrate de fer.

La partie expérimentale de ce mémoire se divise comme il suit :

1° Préparation pyrogénée des sulfures de fer.

2° Préparation du sesquisulfure de fer par voie humide.

3° Action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur l'hydrate ferrique.

II. — Partie expérimentale

1. *Préparation pyrogénée des sulfures de fer.*

Les données sur le sesquisulfure de fer, Fe^2S^3, sont rares et contradictoires ; nous avons donc commencé par l'étude expérimentale de la préparation et des propriétés de ce corps.

Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, CXXI, 337) dit qu'on peut l'obtenir en fondant un mélange de fer et de soufre en excès. Il se formerait d'abord du bisulfure et, à une température plus élevée, deux molécules de ce composé s'uniraient avec mise en liberté d'un atome de soufre. Nous avons vu que, par ce procédé, Berzélius n'a pu obtenir que de la pyrite magnétique.

Pour décider sur ce point, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° On fondit dans un creuset, puis dans un tube à essai, un mélange de fer pulvérisé pur (ferrum reductum) et on chauffa le produit obtenu jusqu'à élimination complète, par distillation, du soufre en excès. Le composé obtenu était d'un gris métallique, à reflet jaunâtre. Pour éliminer ce qui pouvait rester du soufre libre. on pulvérisa la substance et on la traita alors au sulfure de carbone. L'analyse donna le rapport Fe : S : : 1,08 : 124 = 7 : 8. Il s'était donc formé de la pyrite magnétique Fe^7S^8.

Traitée par l'acide chlorhydrique, cette substance dégage de l'acide sulfhydrique, sans qu'il se forme de soufre libre, et se transforme en bisulfure. La pyrite magnétique se comporte donc comme un mélange de monosulfure et de bisulfure 6 FeS, FeS^2.

2° On essaya de déterminer directement, par l'augmentation du poids, quelle était la combinaison qui se formait. Pour cela, on chauffait sur un brûleur-Bunsen le creuset renfermant le mélange de fer et de soufre, et cela longtemps après que tout le soufre s'était volatilisé. Dans tous les cas on obtint, dans ces conditions, du monosulfure de fer.

Le produit ainsi préparé est vert-gris, facile à broyer et il s'oxyde rapidement en surface en se colorant en rouge.

3° On traita à 700°, la température étant mesurée au thermomètre, le produit obtenu comme il vient d'être dit, par un excès de soufre. L'analyse montra qu'il se formait ainsi de la pyrite magnétique.

4° On examina enfin si le sesquisulfure ne pouvait pas se former entre 400° et 450°. ce qui correspond mieux aux conditions dans lesquelles a expérimenté Rammelsberg. On plaçait dans une nacelle du fer en poudre recouvert d'un excès de soufre. on l'introduisait dans un tube en verre peu fusible, au travers duquel on faisait passer un éourant continu d'azote et on chauffait. On évite ainsi toute oxydation et on peut maintenir une température assez constante. Une fois le soufre totalement volatilisé, on retirait la nacelle, on la pesait, on y replaçait du soufre et on recommençait l'opération jusqu'à ce qu'on ne constatât plus d'augmentation de poids. La température était mesurée avec un thermoélément de Le Chatelier. Le produit de la réaction est d'abord une masse gris vert, à reflets jaunes, facile à broyer ; à mesure que la teneur en soufre augmente, le reflet jaunâtre disparaît et la couleur fonce. Finalement le produit cesse presque complètement d'être magnétique. D'après l'augmentation du poids du fer initial on conclut au bisulfure FeS^2.

C'est donc le bisulfure qui est le produit final de la réaction. Intermédiairement, il ne se forme que des mélanges de monsosulfure et de bisulfure ou de pyrite magnétique et de bisulfure. Quand l'augmentation de teneur en soufre correspondit à un produit intermédiaire entre FeS et Fe^2S^3, on l'attaqua à l'acide chlorhydrique. Il se forma de l'hydrogène sulfuré, du chlorure ferreux et un résidu de bisulfure. Il n'y eut pas séparation de soufre, ce qui permet de conclure à l'absence de sesquisulfure.

Le produit intermédiaire, quant à la teneur en soufre, entre Fe^2S^3 et FeS^2, donna les mêmes résultats à l'attaque à l'acide chlorhydrique. Il en résulte qu'on avait affaire à un mélange de FeS et de FeS^2 ou de Fe^7S^8 et FeS^2,

Le poids spécifique du bisulfure ainsi préparé est de 4,75 ; Rammelsberg indique 4,85 à 5,20.

Une partie du produit final fut chauffé à 700°, dans un courant d'azote, on obtint ainsi de la pyrite magnétique.

On peut conclure des essais qui précèdent qu'on ne peut pas préparer, par voie pyrogénée, le sesquisulfure de fer. En chauffant à 450°-500° du fer avec un excès renouvelé de soufre, on obtient du bisulfure FeS^2. En chauffant ce bisulfure à une température plus élevée (700°), il se dégage du soufre et il se forme de la pyrite magnétique et non du sesquisulfure. En poussant la température au rouge vif on obtient du monosulfure. Les observations de Berzélius sont donc bien exactes au contraire de celles de Rammelsberg.

2. *Préparation du sesquisulfure par voie humide.*

Il y a deux moyens de préparer le sesquisulfure par action du monosulfure d'ammonium sur la solution d'un sel ferrique.

On peut opérer : 1° par précipitation acide ; 2° par précipitation basique ; c'est-à-dire qu'on peut verser peu à peu la solution ferrique, dissociée et à réaction acide dans le sulfure alcalin ou opérer de la façon inverse.

a) *Précipitation alcaline.* — On versait peu à peu une solution ferrique dans une solution fraîchement préparée de sulfure d'ammonium, de telle sorte que le liquide restât alcalin. On lavait à l'eau bouillie et dans une atmosphère d'acide carbonique le précipité noir obtenu et on le séchait ensuite un peu au-dessus de 100°, également dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'élimination totale de l'ammoniaque étant très difficile et la présence de cette base étant sans inconvénient pour notre étude, on n'a pas attaché très grande importance à ce point.

Une fois séchée et pulvérisée, la substance fut extraite dans un appareil de Soxhlet, mais on n'y trouva pas de soufre libre. On pouvait en conclure qu'il s'était formé du sesquisulfure de fer, car la réaction du sulfure d'ammonium sur un sel ferrique dissous ne peut donner que : 1° du monosulfure et du soufre libre ; 2° du sesquisulfure. Dans les deux cas le rapport du fer au soufre total est le même, mais dans le premier cas une partie du soufre n'est pas combinée. Deux analyses du précipité donnèrent pour le rapport Fe : S la valeur 90 : 135 = 2 : 3.

Il s'était donc bien formé du sesquisulfure.

Réaction de l'acide chlorhydrique sur le sesquisulfure. — Berzélius pensait que l'acide chlorhydrique réagit avec le sesquisulfure pour donner du chlorure ferreux, du bisulfure de fer et de l'acide sulfhydrique. Brescius, au contraire, indique l'équation :



$$Fe^2S^3 + 4\,HCl = 2\,FeCl^2 + 2\,H^2S + S$$

Nos expériences montrèrent qu'il ne se précipite, en effet, que du soufre et une petite quantité de sulfure enrobé dans celui-ci. L'analyse montra aussi qu'un tiers du soufre total se séparait à l'état élémentaire. La façon de voir de Brescius est donc bien exacte.

Réaction du sesquisulfure à l'air. — Pour étudier cette réaction on exposa du sesquisulfure à l'action : 1° d'air humide ; 2° d'air sec. La température était d'environ 18°. Dans le premier cas l'air était saturé de vapeur d'eau, dans le second il était desséché sur du chlorure de calcium.

On remarque, tout d'abord, que l'oxydation en présence d'air humide est beaucoup plus rapide qu'en présence d'air sec. Dans le premier cas le sulfure se colore très rapidement en brun foncé, dans le second seulement peu à peu. Le produit d'oxydation obtenu à partir du sulfure desséché à 105° présente la coloration brun-rouge caractéristique pour l'oxyde ferrique séché à cette température. Le produit d'oxydation obtenu à partir du sulfure humide est jaune clair, cette différence provient, sans nul doute, des teneurs différentes en eau.

Au bout de 7 jours d'exposition à l'air humide 8,6 gr. de sulfure étaient totalement oxydés, pour la même quantité exposée à l'air sec pendant le même laps de temps, la transformation n'était qu'à moitié achevée.

L'analyse du produit totalement oxydé donna le rapport Fe : S : : 721 : 1080 = 2 : 3. L'oxydation s'effectue donc suivant l'équation :



$$Fe^2S^3 + 3\,O = Fe^2O^3 + 3\,S$$

En outre, il se forme un peu de sulfate ferreux. Deux expériences montrèrent que la quantité d'acide sulfurique produit est indépendante de la proportion d'humidité.

b) *Précipitation acide.* — Lorsque l'on n'ajoute à la solution de chlorure ferrique qu'une quantité de sulfure d'ammonium insuffisante pour amener une réaction basique, l'apparence du phénomène diffère déjà de celle qu'on observe dans le cas précédent. Il se produit d'abord une séparation très nette de soufre ; puis, à mesure que l'on ajoute du sulfure d'ammonium, un précipité noir qui finit par masquer totalement la coloration laiteuse du début. Il faut observer que la réaction du liquide doit toujours rester acide, sans quoi, il se produirait du sesquisulfure comme dans le cas précédent.

En examinant le précipité formé en solution acide on reconnut tout d'abord la présence de soufre libre. Une fois le produit extrait au sulfure de carbone, on le décomposa par l'acide chlorhydrique : il ne se sépara pas de soufre, on observa seulement un dégagement d'hydrogène sulfuré, signe qu'on se trouvait en présence de monosulfure. Le précipité était donc composé de soufre libre et de monosulfure de fer dans la proportion qui correspond aux 2/3 du soufre total.

Le produit de la réaction fut filtré dans une atmosphère d'acide carbonique puis lavé à l'eau bouillie. Pour éviter toute oxydation, on ne prolongea pas trop ce lavage, le chlorure ferrique résiduaire étant sans inconvénient pour notre étude. Naturellement il faut tenir compte de la proportion où il existe dans le calcul des analyses.

La réaction acide des solutions de chlorure ferrique provient, on le sait, de leur dissociation hydroly-

tique. Quand on ajoute du sulfure d'ammonium à une telle solution, il se forme tout d'abord de l'hydrogène sulfuré qui réduit le chlorure ferrique en chlorure ferreux, en même temps qu'il se dépose du soufre. Le chlorure ferreux réagit ensuite avec le sulfure d'ammonium pour donner du monosulfure de fer. L'équation de réaction est donc :



$$2\,FeCl^3 + 3(AzH^4)^2S = 6\,AzH^4Cl + 2\,FeS + S$$

Influence de la chaleur sur le précipité. — Quand on porte au-dessus de 100° dans un courant d'acide carbonique le précipité (2FeS + S) encore humide, on constate qu'il ne renferme plus ensuite qu'une faible proportion de soufre libre et que l'acide chlorhydrique laisse un résidu insoluble de bisulfure.

L'analyse montra que le précipité séché à 120° dans un courant d'acide carbonique renfermait :

26,91 °/₀ Fe 15,29 » S		42,20 °/₀ FeS
14,25 » Fe 16,29 » S		30,54 » FeS^2
4,13 » S		4,13 » S libre
5,88 » Fe (chlorure)		17,34 » $FeCl^3$
Par différence		5,79 » humidité

Plus l'on ajoute de sulfure d'ammonium à la solution ferrique, plus le caractère acide de celle-ci s'atténue et plus le précipité renferme de sesquisulfure ; on ne trouve plus alors, après dessiccation, que peu de bisulfure.

Trois essais effectués dans ce but permirent de bien suivre le phénomène :

1° On ajouta assez de sulfure d'ammonium pour que la solution fût juste alcaline ;

2° A ce liquide on ajouta un léger excès de sulfure d'ammonium ;

3° Au liquide on ajouta un grand excès de sulfure de façon que la réaction de la solution fût fortement alcaline.

Voici les proportions de FeS^2 trouvées dans le précipité séché à 120° dans un courant d'acide carbonique :

(1) 41,96 °/₀ FeS^2

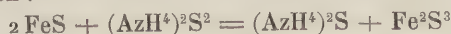
(2) 23,23 » »

(3) 12,17 » »

Il résulte de ces faits qu'il était vraisemblable que l'action sur le monosulfure de fer des polysulfures ammoniacaux devait donner naissance à du bisulfure et il fallait rechercher si cette sulfuration pouvait aller jusqu'au sesquisulfure.

Dans ce but on fit agir du polysulfure d'ammonium sur du monosulfure obtenu par précipitation du sulfate ferreux, et cela : 1° à la température ordinaire ; 2° à l'ébullition. Les produits de la réaction furent filtrés à l'abri de l'air, desséchés et extraits au sulfure de carbone.

Le précipité exempt de soufre est décomposé par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'acide sulfhydrique ; le résidu de la réaction est constitué exclusivement par du soufre. On pouvait déjà conclure de ce fait que la réaction du polysulfure d'ammonium sur le monosulfure donne naissance à du sesquisulfure d'après l'équation :



$$2\,FeS + (AzH^4)^2S^2 = (AzH^4)^2S + Fe^2S^3$$

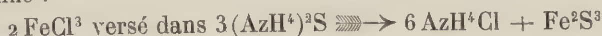
C'est ce que l'analyse du produit de la réaction, une fois privé du soufre libre, montra également.

La température est sans influence sur la marche de la réaction. Seule la décomposition du polysulfure d'ammonium en monosulfure et soufre est plus accentuée. L'extraction au sulfure de carbone du produit préparé à chaud donne donc plus de soufre que lorsque l'on fait l'opération à froid. Le précipité ne renfermait plus de monosulfure de fer ; la dessiccation à 100° ne donne donc plus lieu à la formation de bisulfure.

Ce résultat est important en ce qui concerne la réaction qui s'effectue lorsqu'on traite une solution ferrique par du sulfure d'ammonium en excès. A partir de celui-ci et du soufre formé il se produit du polysulfure qui donne, avec le monosulfure de fer, du sesquisulfure de fer. C'est ainsi que s'abaissent et la teneur en monosulfure du précipité et sa teneur en bisulfure après dessiccation, comme le montrent nos expériences.

On peut donc schématiser comme il suit la réaction entre le sulfure d'ammonium et le chlorure ferrique :

1° En solution alcaline :



$$2\,FeCl^3 \text{ versé dans } 3(AzH^4)^2S \longrightarrow 6\,AzH^4Cl + Fe^2S^3$$

Par dessiccation au-dessus de 100° la composition du précipité ne change pas.

2° En solution acide :



a) $$3(AzH^4)^2S \text{ versé dans } 2\,FeCl^3 \longrightarrow 12\,AzH^4Cl + 2\,FeS + S$$

séché au-dessus de 100° le précipité fournit partiellement du bisulfure inattaquable à l'acide chlorhydrique



b) $$6(AzH^4)^2S \text{ versé dans } 4\,FeCl^3 \longrightarrow 12\,AzH^4Cl + 2\,FeS + S + Fe^2S^3$$

par dessiccation du précipité au-dessus de 100° il se forme une certaine quantité de bisulfure à partir du soufre et du monosulfure.

c) En outre, en présence d'un excès de sulfure d'ammonium, il se produit la réaction :



$$2\,FeS + S + [Fe^2S^3] + (AzH^4)^2S = 2\,FeS + (AzH^4)^2S^2 + [Fe^2S^3] = Fe^2S^3 + (AzH^4)^2S + [Fe^2S^2]$$

Décomposition des solutions ammoniacales de fer par le sulfure d'ammonium. — D'après les expériences qui précèdent on pouvait prévoir que la réaction du sulfure d'ammoniaque sur les solutions ferriques renfermant de l'ammoniaque donnerait du sesquisulfure quelle que fût la marche de l'opération. On fit quelques essais pour contrôler ce point. On additionnait une solution de chlorure ferrique d'une quantité d'acide tartrique suffisante pour empêcher la précipitation par l'ammoniaque.

1° En ajoutant du sulfure d'ammonium à cette solution on n'observe aucun dépôt de soufre ; il se produit un précipité noir de sesquisulfure de fer. Celui-ci fut lavé et séché à l'abri de l'air, il ne renfermait que 0,58 % de soufre libre qui peut bien provenir d'une oxydation faible. Par traitement à l'acide chlorhydrique il se dégage de l'hydrogène sulfuré Le résidu est constitué par du soufre en proportion égale au 1/3 de la quantité totale.

2° Quand on verse la solution ammoniacale de fer dans le sulfure d'ammonium, le phénomène est le même. Le précipité noir une fois desséché ne renferme que des traces de soufre. L'analyse confirma qu'il ne s'était formé que du sesquisulfure

Ces essais prouvent donc bien que la réaction du sulfure d'ammonium et d'une solution ammoniacale de fer, quelle que soit la façon dont on l'effectue, donne naissance à du sesquisulfure de fer.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique. — Après avoir décrit les modes de préparation et de formation des composés du fer et du soufre ainsi que leurs propriétés, nous allons maintenant étudier l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique, action qui intervient dans la purification du gaz.

Préparation de l'hydrate ferrique. — On précipitait par l'ammoniaque une solution de chlorure ferrique, on lavait soigneusement et on séchait à 105°. Le produit pulvérisé obtenu est une poudre brun rouge, poreuse et par cela même très appropriée au but poursuivi.

D'après les essais qui précèdent, l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique peut s'effectuer de deux façons. Pour opérer d'une façon analogue aux expériences déjà décrites on lavait l'hydrogène sulfuré avant qu'il arrive au contact de l'hydrate ferrique, soit : *a*) dans de l'acide chlorhydrique dilué, soit *b*) dans de l'ammoniaque diluée. De la sorte on avait affaire, soit à la réaction propre de l'hydrogène sulfuré, soit à une réaction tendant vers celle du sulfure d'ammonium.

a) *Hydrate ferrique et hydrogène sulfuré en présence de faibles quantités d'acide chlorhydrique.* — Pour diminuer l'élévation de température due à la réaction, on ne faisait passer que très lentement l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique. La réaction durait ainsi plusieurs jours. Lorsqu'on interrompait l'opération on plaçait immédiatement le produit dans une atmosphère d'acide carbonique, pour supprimer toute oxydation. La couleur du produit n'était pas régulièrement noire, mais grise à gris-foncé. La substance était divisée en trois portions : la première était extraite au sulfure de carbone pour en retirer le soufre libre qui pouvait y exister ; on oxydait directement la seconde par le brome pour déterminer la teneur totale en soufre et fer ; enfin on traitait la troisième à l'acide chlorhydrique pour en retirer le bisulfure insoluble dans ce réactif.

Dans ce cas aussi on pouvait prévoir que la totalité de l'hydrate ferrique ne serait pas transformé, de sorte que le dosage de la partie dissoute dans l'acide chlorhydrique devait conduire à un excès de fer qu'il faudrait calculer en hydrate. On déduit de la quantité de soufre total, la proportion de fer entrée en réaction.

Les expériences donnèrent le résultat suivant : Quand on fait agir de l'hydrogène sulfuré chargé d'acide chlorhydrique sur de l'hydrate ferrique il ne se produit pas Fe^2S^3 mais bien $2FeS + S$. Par suite de la chaleur dégagée par la réaction le soufre libre réagit sur le monosulfure pour donner du bisulfure :



$$2\,FeS + S = FeS^2 + FeS$$

La réaction est donc identique à celle qui s'effectue lorsqu'on ajoute du sulfure d'ammonium dans un excès de solution de chlorure ferrique. La dernière équation de réaction que nous venons d'écrire n'est jamais totale, il reste toujours du soufre libre dans la masse.

Dans nos précédents essais cette réaction secondaire ne se produisait que lors de la dessiccation à 100°. Dans le cas actuel il est inutile de chauffer, la chaleur produite par la réaction primaire étant suffisante.

D'après la quantité de soufre trouvée à l'état de bisulfure on peut calculer la quantité de soufre libre primitif. Si la réaction secondaire était totale, on devrait obtenir, pour 1 molécule FeS, 0,5 molécule FeS^2. Après celle-ci le soufre contenu dans le monosulfure existait déjà sous cet état avant elle ; tandis que le soufre du bisulfure existait moitié à l'état libre, moitié à l'état de monosulfure.

C'est ainsi qu'ayant trouvé $0,4284 = 3 \times 0,1128$ atome de soufre la réaction totale aurait dû s'effectuer suivant la réaction :



$$2 \times 0,1428\,S\,(FeS) + 0,1428\,S = 2 \times 0,1428\,S\,(FeS^2) + 0,1428\,S\,(FeS)$$

Or, on trouva 0,235 atome de soufre à l'état de monosulfure. La différence $0,235 - 0,1428 = 0,0922$ atome donne la quantité de monosulfure primitif et non transformé. Or, à cette quantité de soufre de monosulfure correspond du soufre libre en quantité égale à $\frac{0,0922}{2} = 0,0461$, ce qui, dans notre cas, représentait 1,47 % de soufre libre. Or, on trouva 1,58 % de soufre libre, soit 0,0525 atome.

La composition du produit de la réaction peut s'exprimer comme il suit :

			soit rapporté à $a = 100$
a	Fe = 13,18 °/₀ ; S = 7,52 »	20,70 °/₀ FeS	FeS = 43,16 °/₀
	Fe = 8,00 » ; S = 9,14 »	17,14 » FeS^2	FeS^3 = 35,79 »
	Fe = 5,95 »	10,12 » $Fe^2O^3.H^2O$ . . .	$Fe^2O^3.H^2O$ = 21,10 »
	H^2O et HCl = 52,04 »		

b) *Action de l'hydrogène sulfuré pur sur l'hydrate ferrique.* — On fit un second essai avec de l'hydrogène sulfuré exempt d'acide chlorhydrique, en suivant également la marche de la réaction. L'hydrogène sulfuré traversait un flacon laveur rempli d'eau puis se séchait sur du chlorure de calcium. Pour le reste le dispositif expérimental n'avait pas changé.

Après un, trois, cinq, huit et douze jours d'action on prélevait une partie de l'hydrate pour l'examiner. Pour chaque échantillon on faisait les dosages suivants : 1° soufre et fer totaux, par oxydation directe au brome ; 2° hydrogène sulfuré formé et bisulfure résiduaire par traitement à l'acide chlorhydrique ; 3° soufre libre par extraction au sulfure de carbone.

Pour déterminer l'hydrogène sulfuré, on plaçait la substance dans un petit ballon fermé par un bouchon percé de trois trous. Dans le premier on logeait un entonnoir à robinet renfermant de l'acide chlorhydrique ; le second était relié à un générateur d'acide carbonique et le troisième aux absorbeurs renfermant de l'eau de brome. Une fois l'acide chlorhydrique ajouté, on faisait passer un courant d'acide carbonique pour chasser tout l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

On le voit, la réaction secondaire qui donne naissance au bisulfure n'est jamais totale. Elle donne naissance à une certaine quantité de chaleur qui ne doit pas être sans influence.

Les variations de la teneur totale en fer proviennent des variations qu'apportent, soit le soufre qui se combine, soit l'eau qui s'évapore.

La teneur en monosulfure passe par un maximum à cause de la réaction secondaire $FeS + S = FeS^2$. La teneur en bisulfure augmente d'une façon continue tandis que la teneur en hydrate ferrique décroît constamment jusqu'à zéro.

Durée de la réaction, en jours	1	3	5	8	12
	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
Teneur totale en Fe.	54,59	40,00	45,18	49,40	50,45
» » S.	13,02	30,61	34.00	40,06	43,10
Somme Fe + S	67,61	70,61	79.18	89,46	93,55
Fe soluble dans HCl.	52,05	28,35	32,50	36,84	34.00
S' de H^2S	4,64	10,61	16,10	19,80	19,06
S de H^2SO^4.	0,59	0,55	0,60	0,61	0,70
Fe insoluble de HCl.	2,54	11,66	12,26	12.79	16,32
S du résidu non compris le S libre . . .	3,21	12,55	14,08	15,40	19,18
S libre	4,54	8,45	4.49	4,30	5,00
Humidité par dessication à 100°	5,86	8,04	0,97	1,10	0,63
Composition du produit FeS^2	5,75	24,21	25,29	24,19	35,50
» » FeS.	12,76	29,18	44,28	54,45	53,02
» » S libre	4,54	7,45	4.49	4,30	5,00
» » $FeSO^4$.	2,80	2,61	2,85	2,90	3,33
» » $Fe^2O^3.H^2O$ . . .	77,29	15,65	6,91	3,50	—

c) *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique en présence d'ammoniaque.* — Dans les expériences qui suivent, on intercalait un flacon laveur renfermant de l'ammoniaque diluée entre le générateur d'hydrogène sulfuré et le tube à hydrate ferrique. On n'a pas poussé la réaction jusqu'à sulfuration complète en raison de la marche très lente.

L'aspect seul du produit montre la différence d'action avec les cas précédents. Le produit est régulièrement noir. A l'extraction il ne donna que des traces de soufre libre, provenant d'une faible oxydation.

D'après les résultats analytiques on peut conclure qu'il ne se forme dans ce cas que du sesquisulfure de fer, car : 1° par traitement à l'acide chlorhydrique il ne reste pas de fer insoluble ; 2° le résidu renferme, à l'état libre, un tiers du soufre total. La composition du produit obtenu s'établit comme il suit :

			Soit pour $a = 100$
a	Fe = 24,97 °/₀ ; S = 21,40 »	Fe^2S^3 = 46,37 °/₀. . .	Fe^2S^3 = 91,10 °/₀
	$Fe^2O^3.H^2O$ = 4,53 »	. . . .	$Fe^2O^3.H^2O$ = 8,90 »
	Humidité, etc. = 40,10 »		

La façon dont se comportent à l'air les produits obtenus soit en présence d'acide chlorhydrique, soit en présence d'ammoniaque est toute différente.

Dans le premier cas on retrouve, après oxydation, le bisulfure intact. Dans le second cas le produit s'oxyde intégralement et ne laisse pas de fer insoluble par traitement à l'acide chlorhydrique.

L'aspect des deux substances après oxydation est aussi différente : la première est grise, la seconde rouge-brun.

Influence de la chaleur sur la formation de sulfate de fer. — Nos expériences antérieures montrent que l'humidité n'a pas d'influence sur la formation, par oxydation, de sulfate ferreux, résultat qui concorde avec celui de Wagner.

Pour étudier l'action de la température, on exposa à l'air le sulfure obtenu en présence de traces d'ammoniaque 1 % à la température ordinaire, 2 % à 30° et 3 % à 60°. On obtint ainsi :

A la température ordinaire	1,35 % $FeSO^4$
A 30°.	1,71 » »
A 60°.	2,20 » »

A températures croissantes la teneur en sulfate augmente donc, ce qui confirme aussi les résultats de Wagner.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique en présence d'air. — On ajoute actuellement, dans les usines à gaz, une certaine quantité d'air au gaz brut, afin que la régénération de la masse s'effectue déjà dans les purificateurs. Nous avons donc examiné si la présence d'air empêche la formation de bisulfure. Naturellement l'air était mélangé à de l'hydrogène sulfuré exempt d'ammoniaque, ce corps empêchant déjà seul la formation du bisulfure.

L'aspect du produit obtenu suffit à montrer qu'il renferme du bisulfure et que l'addition d'air est, par conséquent, sans influence. L'analyse confirma ce fait. Le résidu du traitement à l'acide chlorhydrique renfermait du bisulfure insoluble. La proportion de soufre libre était naturellement, en raison de l'oxydation concomitante, beaucoup plus forte que dans les cas précédents.

La composition du produit de la réaction était la suivante :

			Soit pour a = 100
a	Fe = 13,41 % ; S = 7,66 »	FeS = 21,07 %. .	FeS = 35,50 %
	Fe = 7,60 » ; S = 8,69 »	FeS^2 = 16,29 » . .	FeS^2 = 27,44 »
	Fe = 5,12 »	$Fe^2O^3 . H^2O$ = 8,19 » . .	$Fe^2O^3 . H^2O$ = 13,79 »
	S libre = 13,82		S libre = 23,27 »
Humidité, etc. = 40,63			

Examen d'une masse de purification. — En addition aux essais qui précèdent nous avons étudié la composition d'un mélange de Laming ayant servi dans une usine à gaz.

La masse provenait d'un purificateur d'où elle fut placée directement dans une atmosphère d'acide carbonique ; elle avait été régénérée déjà une fois.

L'analyse se fit comme nous l'avons déjà décrit. On détermina le fer et le soufre totaux, le résidu au traitement par l'acide chlorhydrique et le soufre libre.

Analyse

1. *Détermination du fer et du soufre totaux.*

1,2537 gr. de substance a donné :

a) 0,3540 gr. Fe^2O^3	= 20,00 % Fe
b) 2,3565 gr. $BaSO^4$	= 25,82 » S = 0,807 atome S

2. *Décomposition à l'acide chlorhydrique.*

1,3523 gr. de substance a donné :

a) Dans la solution :

0,5529 gr. Fe^2O^3	= 20,89 % Fe
0,0390 gr. $BaSO^4$	= 0,29 » S à l'état de $FeSO^4$

b) Dans le résidu :

0,0070 gr. Fe^2O^3	= 0,26 % Fe
2,9575 gr. $BaSO^4$	= 21,93 » S = 0,6853 atome S

3. *Extraction au sulfure de carbone.*

5,4826 gr. de substance donnèrent :

1,0890 gr. S	= 19,86 % S = 0,6206 atome S

Ces chiffres montrent tout d'abord que la substance ne renferme pas de bisulfure, qu'il ne s'en est donc pas formé pendant la purification.

Le calcul suivant, par contre montre qu'il s'est produit du sesquisulfure, le soufre total libre était dans la proportionde. .	25,82 % = 0,807 atome
Après décomposition on en a trouvé dans le résidu	21,93 » = 0,6753 »
De sorte qu'il s'en est volatilisé à l'état d'hydrogène sulfuré . .	3,89 » = 0,122 »

Cette quantité correspond au monosulfure ; la moitié s'en était séparée à l'état de soufre libre, soit 1,95 % = 0,061 atome, S'.

Mais le résultat de l'extraction montre que cette quantité n'était pas primitivement existante :

La quantité de soufre du résidu était dans la proportion de . .	21,93 %	= 0,6853 atome
» » à l'extraction était de.	19,86 »	= 0,6206 »
La différence, soit	2.07 »	= 0,0647 »

a donc dû se transformer pendant le traitement à l'acide chlorhydrique.

Les deux valeurs 1,95 % (0,061 atome) et 2,07 % (0,065 atome) concordent bien entre elles.

Une autre analyse fut faite sur la masse après extraction au sulfure de carbone. On traita par l'acide chlorhydrique et on étudia le résidu. L'analyse donna pour la partie insoluble :

Fe	0,08 %
S.	1,45 »

Cette proportion de soufre ne peut provenir que de la décomposition du sesquisulfure.

Ainsi c'est du sesquisulfure de fer qui se forme lors de la purification du gaz d'éclairage par le mélange de Laming. S'il se produisait du monosulfure et du soufre libre, la masse renfermait, *ipso facto* du bisulfure produit par réaction secondaire.

La composition de la masse étudiée était la suivante :

Fe^2S^3.	= 12,93 %
$Fe^2O^3 . H^2O$.	= 28,36 »
S libre	= 19,86 »
$FeSO^4$	= 1,38 »
Humidité, etc.	= 37,47 »

III. — Conclusions.

On peut résumer ainsi les résultats de ces recherches :

1° En chauffant du fer et du soufre en excès à 450-500° il se forme du bisulfure. A une température plus élevée (700°) ce corps perd du soufre en donnant de la pyrite magnétique Fe^7S^8. On ne peut préparer, comme le croyait Rammelsterg, du sesquisulfure par voie ignée.

2° Il se produit du sesquisulfure de fer lorsqu'on ajoute à un excès d'une solution fraîchement préparée de sulfure d'ammonium une solution de chlorure ferrique.

Le sesquisulfure est décomposé par l'acide chlorhydrique suivant l'équation :



$$Fe^2S^3 + 4HCl = 2FeCl^2 + 2H^2S + S$$

sans qu'il se forme de bisulfure.

Le sesquisulfure s'oxyde plus rapidement à l'air humide qu'à l'air sec. Il se forme toujours un peu de sulfate ferreux.

3° Quand on traite une solution de chlorure ferrique en excès par du sulfure d'ammonium, de façon que la réaction acide due à la dissociation hydrolytique du chlorure persiste, il se produit d'abord un dépôt de soufre puis un précipité noir. Le précipité humide renferme 2FeS + S.

Par dessiccation à 100°, il y a réaction secondaire donnant naissance à du bisulfure.



$$2FeS + S = FeS^2 + FeS$$

Cette réaction secondaire n'est jamais totale, il reste toujours du soufre libre.

Si l'on ajoute au chlorure ferrique suffisamment de sulfure d'ammonium pour que la réaction devienne alcaline, le précipité desséché renferme principalement du sesquisulfure avec un peu de monosulfure, de bisulfure et de soufre libre.

4° En traitant le monosulfure de fer par du polysulfure d'ammonium il se forme du sesquisulfure de fer.

5° Par réaction avec le sulfure d'ammonium, les solutions ammoniacales de fer obtenues en traitant le chlorure ferrique par l'acide tartrique et l'ammoniaque, donnent du sesquisulfure de fer.

6° En présence d'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique réagit sur l'hydrate ferrique pour donner du monosulfure et du soufre et, par réaction secosdaire du bisulfure de fer. Cette réaction secondaire est favorisée par le dégagement de chaleur dû à la réaction primaire.

7° En présence de traces d'ammoniaque, par contre, il se forme exclusivement du sesquisulfure et pas de bisulfure.

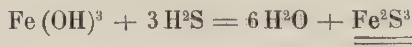
8° Le bisulfure ne s'oxyde pas à l'air, le sesquisulfure. au contraire, se transforme en hydrate ferrique et soufre. Dans cette oxydation il se forme toujours un peu de sulfate ferreux. L'humidité est sans influence sur cette formation, mais l'élévation de température l'accentue.

9° En présence de traces d'acide chlorhydrique, l'air est sans action sur la formation de bisulfure mentionnée sous chiffre 6.

10° L'examen du mélange de Laming a montré qu'il ne renfermait que du sesquisulfure à l'exclusion de mono et de bisulfure.

11° En appliquant ces faits à la purification du gaz, on dégage les conclusions suivantes :

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le mélange de Lanning s'effectue d'après l'équation :



$$Fe(OH)^3 + 3H^2S = 6H^2O + Fe^2S^3$$

Il faut attribuer cette marche de la réaction au fait que le gaz d'éclairage renferme encore des traces d'ammoniaque quand il arrive aux purificateurs.

Pour qu'il se produise du sesquisulfure il faut que la réaction soit alcaline ; sans cela il se formerait du monosulfure et secondairement du bisulfure,

D'autre part, la production de sulfate est favorisée par l'élévation de la température. Il faut donc prendre soin, pendant la régénération, que les purificateurs soient suffisamment refroidis, afin de réduire au minimum la production de sulfate. Si celle-ci s'exagérait, il pourrait se faire que la formation de monosulfure et, partant, de bisulfure, intervienne.

Sur la teneur en soufre du gaz de houille

Par **M. A. Samtleben**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, **1905**, p. 169)

Dans un mémoire paru récemment, Witzeck (*Journ. f. Gasb.*, **1903**, p. 21), en étudiant les combinaisons sulfurées du gaz d'éclairage, a précisé quelques points sur la séparation du soufre pendant la distillation de la houille. Contrairement à ce qu'on admettait jusque-là, il a montré que c'est au bout de deux heures de distillation environ que la formation des hydrocarbures sulfurés atteint son maximum et qu'elle décroît ensuite. La formation d'hydrogène sulfuré, elle, comme Kast et Behrend (*Journ. f. Gasb.* ,**1898**, 898) l'avaient indiquée, se produit surtout au début et diminue ensuite d'une façon continue et rapide. Dans les usines à gaz où un chimiste est chargé du contrôle constant de la fabrication, on prend soin, et avec raison, de doser fréquemment le soufre dans le gaz brut et dans le gaz purifié. Par contre, c'est une peine que l'on s'évite dans les installations plus petites. L'addition, maintenant usuelle d'air au gaz permet la régénération continue du mélange de Laming dans les purificateurs. On peut ainsi distiller sans difficulté des charbons riches en soufre. D'autre part, il n'existe pas en Allemagne, comme en Angleterre, de prescription légale obligeant à réduire la teneur du gaz à un minimum par précaution hygiénique. Toutefois, même à Londres, on commence à ne plus effectuer la détermination de soufre et il est probable que cette coutume se généralisera dans les autres villes anglaises.

Néanmoins, beaucoup de grandes usines allemandes, principalement celles qui traitent des houilles riches en soufre, évitent de dépasser dans le gaz de ville 60 à 70 grammes de soufre par 100 mètres cubes. L'année dernière j'ai eu à surveiller ainsi le gaz de Bernburg et c'est le résumé de ce travail que je vais donner ici.

Cette usine, en raison de sa situation, emploie, outre les charbons de Westphalie, de Silésie et de Saxe, aussi les houilles anglaises. C'est ainsi que l'année dernière on distillait un mélange en parties égales de charbons du Yorkshire et de Westphalie.

Le gaz obtenu était de bonne qualité, mais paraissait renfermer beaucoup de soufre ; en effet, les purificateurs, malgré une vitesse faible du courant gazeux (4 millimètres par seconde) et bien qu'on sut que le mélange était de bonne qualité, devaient être fréquemment nettoyés et chargés à nouveau. En outre, on se plaignait de la corrosion des parties en cuivre des appareils d'éclairage qui se recouvraient rapidement d'une couche gris-vert de sulfate basique. On réclamait également contre l'odeur que répandaient les grosses usines à gaz manquant — contrairement aux prescriptions — de cheminée d'appel.

Les essais montrèrent que le gaz de ville ne renfermait pas d'hydrogène sulfuré ; le soufre ne pouvait donc exister qu'à l'état de combinaisons organiques. On décida donc de le doser en étudiant aussi les quantités de soufre déposé dans les purificateurs.

Pour le dosage du soufre dans le gaz de ville, on se servait de l'appareil de Drehschmidt. Les gaz provenant de la combustion étaient dirigés dans une solution d'hypobromite de potasse et l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'acide sulfureux dosé à l'état de $BaSO^4$. On employait 50 litres de gaz pour chaque analyse ; la combustion durait deux heures.

Une série d'analyses, du 16 janvier au 4 février, montra, comme on pouvait s'y attendre, que le gaz renfermait beaucoup de soufre.

Voici les résultats de ces expériences :

Date	Grammes $BaSO^4$ dans 50 litres de gaz	Grammes de soufre dans 100 mètres cubes de gaz	Date	Grammes $BaSO^4$ dans 50 litres de gaz	Grammes de soufre dans 100 mètres cubes de gaz
16 Janvier	0,2807	77,0	27 Janvier	0;3861	106,0
17 »	0,2792	76,6	28 »	0,3682	101,2
18 »	0,3412	93,6	29 »	0,3515	96,4
19 »	0,3252	89,2	30 »	0,3726	102,2
22 »	0,3070	84,2	31 »	0,3682	161,0
25 »	0,3216	88,2	3 Février	0,3274	89,8
26 »	0,3383	92,8	4 »	0,3386	92,8

La valeur moyenne résultant de ces 14 analyses est de 92,2 gr. de soufre par 100 mètres cubes de gaz ; c'est à peu près le double du maximum autorisé à Londres par le « gas régulation bill ». A titre comparatif on voulut déterminer la teneur du gaz brut en hydrogène sulfuré. On prélevait les échantillons avant l'entrée du gaz dans les purificateurs à sec et on titrait 100 centimètres cubes dans une burette de Bunte avec une solution normale d'iode. Le tableau suivant donne les résultats moyens de 7 à 11 déterminations réparties régulièrement sur la journée.

On voit que la teneur moyenne en H^2S a été de 0,89 vol. °/₀. Le chiffre est élevé, mais ne paraît pas correspondre à la fréquence des nettoyages des purificateurs.

Numéros	Date	Centimètres cubes de solution d'iode	°/₀ H^2S	Grammes de soufre à l'état de H^2S dans 100 mètres cubes de gaz
1	15 Février	8,8	0,88	1258
2	16 »	8,2	0,82	1172
3	17 »	7,5	0,71	1072
4	18 »	8,9	0,89	1272
5	19 »	8,5	0,85	1211
6	23 »	9,3	0,93	1321
7	24 »	10,1	1,05	1501
8	25 »	10,0	1,00	1430

En tous cas ces résultats devaient conduire à la production d'un gaz moins riche en soufre et cela par le traitement d'autre charbon. Du fait que, dans le littérature sur le sujet, on trouve fréquemment indiqué que les charbons anglais renferment beaucoup de soufre, on pouvait préjuger que le soufre du gaz provenait du charbon du Yorkshire. On le remplaça donc par un autre charbon anglais, de la houille de Durham. On ne put le traiter seul dès le début à cause de certaines difficultés de fabrication. On le mélangea donc, dans les mêmes proportions que celui du Yorkshire, avec de la houille de Westphalie. On effectua tous les deux jours des dosages parallèles de soufre par combustion de 50 litres de gaz brut et de 50 litres de gaz purifié, par la méthode indiquée ci-dessus. Les valeurs suivantes sont déduites de deux analyses.

Teneur en soufre du gaz purifié obtenu par distillation d'un mélange a parties égales de houilles de Durham et de Westphalie

29 mai	88,8 gr. S dans 100 mètres cubes de gaz
31 »	92,8 » » »
2 juin	101,6 » » »
Soit en moyenne	94,0 » » »

Le résultat est à peu près le même que celui obtenu avec le charbon du Yorkshire, ce qui s'explique par les teneurs en soufre des deux matières :

Charbon de Yorkshire	1,43 °/₀ de soufre
» de Durham	1,47 » »

Dans les deux cas la température des cornues et la durée de la distillation étaient sensiblement les mêmes.

Pour déterminer la part qui revenait au charbon anglais dans la teneur en soufre du gaz on décida de le distiller seul pendant quelque temps. On obtint ainsi les résultats suivants :

Teneur en hydrogène sulfuré du gaz brut de houille de Durham

Date	Solution d'iode	H^2S en volume °/₀	Grammes S dans 100 mètres cubes de gaz
5 août	8,6 c. c.	0,86	1229
6 »	8,3 »	0,83	1186
8 »	8,7 »	0,87	1244

Teneur en soufre du gaz purifié de houille de Durham

Date	Grammes $BaSO^4$ pour 100 litres de gaz	Grammes S dans 100 mètres cubes de gaz
6 août	0,3507	96,2
7 »	0,3478	95,4
8 »	0,3537	97,0

Soit en moyenne 0,86 vol. °/₀ d'hydrogène sulfuré dans le gaz brut et 96,2 gr. de soufre dans 100 mètres cubes de gaz de ville. On ne constate pas une grande différence avec les teneurs du gaz préparé à partir du mélange de charbons anglais et westphalien. Ce fait nous étonna, car nous pensions que c'était au charbon anglais qu'il fallait attribuer la forte proportion de soufre.

On décida donc de distiller quelque temps de la houille de Westphalie seule. Les analyses donnèrent les résultats suivants :

Teneur en hydrogène sulfuré du gaz brut de houille de Westphalie

Date	Solution d'iode	H^2S en volume °/₀	Grammes S dans 100 mètres cube de gaz
12 août	7,4 c. c.	0,74	1058
13 »	7,8 »	0,78	1115
14 »	8,0 »	0,80	1144
15 »	8,2 »	0,82	1172
16 »	7,9 »	0,79	1129

Teneur en soufre du gaz purifié de houille de Westphalie

Date	Grammes $BaSO^4$ pour 100 litres de gaz	Grammes S dans 100 mètres cubes de gaz
12 août	0,2844	78,0
13 »	0,3033	83,2
14 »	0,3070	84,2

On n'avait donc pas, comme on le pensait, traité un mélange de deux charbons l'un riche, l'autre pauvre en soufre. On dosa alors le soufre total des deux charbons de Westphalie employés, par la méthode de Eschka, et l'on trouva :

Marque I. . . . . 1,07 °/₀ de soufre
» II. . . . . 1,87 »

Le mélange à parties égales des deux marques, tel qu'il était employé, devait renfermer 1,47 °/₀ de soufre et fournir à peu près les mêmes quantités de sulfure de carbone et de combinaisons organiques du soufre que les charbons anglais, car, d'autre part, les composés sulfurés dans les deux sortes de houilles étaient analogues. De plus, on avait maintenu dans les mêmes limites la durée de distillation et la température des cornues. Ces faits montrent que lorsqu'on cherche à abaisser la teneur en soufre du gaz préparé avec des charbons anglais, il importe de choisir avec beaucoup de soin les charbons allemands qu'on y mélange. La teneur en soufre des houilles de Westphalie est très variable et il en est souvent de même pour celle de Silésie.

On étudia donc la distillation de houilles de la Haute-Silésie et de Saxe sans mélange. Les analyses effectuées avec les premières donnèrent les résultats suivants.

Teneur en hydrogène sulfuré du gaz brut de houille de Haute-Silésie

Date	Solution d'iode	H^2S en volume °/₀	Grammes S dans 100 mètres cubes de gaz
15 juillet	5,0 c. c.	0,5	715
16 »	3,5 »	0,35	500
17 »	3,5 »	0,35	500
18 »	4,3 »	0,43	614
19 »	6,0 »	0,6	858
20 »	4,6 »	0,46	657
21 »	4,2 »	0,42	600
22 »	4,4 »	0,44	629
25 »	4,7 »	0,47	672
26 »	4,7 »	0,47	672
28 »	4,7 »	0,47	672
30 »	4,0 »	0,40	572

Teneur en soufre du gaz purifié de houille de Haute-Silésie

Date	Grammes $BaSO^4$ pour 100 litres de gaz	Grammes S dans 100 mètres cubes de gaz
21 juillet	0,0977	26,8
23 »	0,0846	23,2
29 »	0,9070	26,6
30 »	0,0992	27,2

La teneur moyenne en soufre du charbon employé, déduite de plusieurs analyses, était de 0,9 %. On constatait facilement que le gaz produit était pauvre en hydrogène sulfuré, car, pour une production journalière de 2 000 mètres cubes, il ne fallait renouveler la charge des purificateurs que toutes les six semaines, au lieu qu'avec le mélange de houilles de Westphalie et de Durham ce renouvellement devait être deux fois plus fréquent.

La distillation du charbon de Saxe donne des résultats moins bons, mais encore admissibles. Le charbon renfermait 1,05 % de soufre. Le gaz brut renfermait 0,73 vol. % d'hydrogène sulfuré, soit 1,043 gr. S par 100 mètres cubes et le gaz purifié 57,7 gr. S. Il pouvait donc être distillé seul ; en mélange avec du charbon anglais il fallait lui préférer la houille de Haute-Silésie.

Comme nous l'avons dit, on préfère souvent, dans les petites usines, renouveler souvent la charge des purificateurs, sans s'inquiéter trop de la teneur en soufre du charbon, si son prix est moindre et si le gaz et le coke sont de bonne qualité. Mais la question change quand on étudie le gaz purifié. Si Pettenkofer déclare que le gaz peut renfermer 20 à 70 et même 100 grammes de soufre par 100 mètres cubes sans que ses produits de combustion soient nuisibles à la santé, Bunte a montré, d'autre part, que le métal des becs et les manchons sont alors fortement corrodés. Les techniciens ont du reste le devoir de livrer un gaz aussi pur que possible. Il ne semble cependant pas qu'on soit près de trouver un procédé permettant d'éliminer les combinaisons organiques du soufre. Il ne faut pas oublier qu'elles ne représentent que 0,035 vol. % pour une teneur de 100 grammes de soufre par 100 mètres cubes de gaz ; un lavage aurait donc peu d'effet. Le seul moyen réside donc dans le choix du charbon et ce choix nécessite des essais précis. On peut conclure à la teneur en soufre du gaz en se basant sur la teneur en soufre du charbon, mais on peut s'y tromper. La proportion des combinaisons sulfurées dépend de conditions telles que la température des cornues, la durée de la distillation, la grosseur des morceaux de houille, le volume de la charge. Elle dépend aussi de la nature des combinaisons du soufre dans la houille, de la présence dans celle-ci de fer, de calcium, de magnésium qui peuvent retenir le soufre à l'état inorganique. C'est, en tous cas, le contrôle analytique constant du gaz qui est le meilleur moyen d'être fixé sur ce point. Les petites usines ne peuvent pas toujours l'établir, on n'en a pas toujours le temps ni les moyens. Aussi une union des usiniers serait-elle désirable pour déterminer les charbons convenant à chaque cas donné.

Le coke, sa structure et son emplois dans les fonderies.

Par **M. Friedrich Schreiber.**

(*Stahl und Eisen*, XXVI.)

La plus grande partie de la production actuelle du coke, presque 80 %, est employée par la métallurgie, pour l'alimentation des hauts fourneaux et des fonderies. Ces deux catégories de coke, dites « coke de hauts fourneaux » et « coke de fonderies », se distinguent principalement par la grosseur de leurs morceaux ; les autres différences sont secondaires, surtout lorsque la houille est damée avant d'être soumise à la distillation et que le gâteau piloné présente une densité uniforme.

Le coke, désigné pour les hauts fourneaux, accomplit un double rôle : il développe de la chaleur et sert d'agent réducteur. Sa fonction chimique s'effectue au moyen du gaz oxyde de carbone qui prend naissance pendant la combustion. Au coke de hauts fourneaux on demande, avant tout, d'être dur, afin qu'il ne s'écrase pas sous le poids de la lourde colonne de minerai qu'il doit soutenir.

Le rôle du coke de fonderies est unique : le coke n'a qu'à développer la plus grande quantité de chaleur possible. On cherche donc à obtenir sa combustion complète, ce à quoi on arrive en brûlant entièrement le charbon, en le transformant en acide carbonique.

Le présent travail a pour but d'exposer quelles sont les conditions que doit remplir un coke pour qu'il puisse être utilisé avec succès dans les fonderies. A cet effet, le coke sera examiné de plus près, au point de vue des modes de sa fabrication et des défauts de structure qu'il peut présenter.

Le coke est un produit qu'on obtient par distillation de la houille dans les fours à coke ; il se présente sous forme de prismes, à cassure grise argentine. Toutes les huiles qui, soumises à la calcination, donnent un résidu de cette nature, portent le nom de houille à coke. On compte actuellement plusieurs théories qui cherchent à donner une interprétation au phénomène de la production du coke. Il y a des raisons pour ne retenir que la théorie suivante, qui paraît le mieux satisfaire à toutes les conditions du problème : la houille se ramollirait d'abord sous l'action de la chaleur dans le four à coke, elle deviendrait de consistance pâteuse ; la température s'élevant, la houille se volatiliserait pour une partie et laisserait, pour une seconde partie, un résidu fixe, graphitique, dur, qui ne serait autre que le coke. La propriété de la houille de s'empâter, dans le cas d'une houille grasse, peut être observée déjà à un simple feu de forge. Les forgerons connaissent ce fait, ils disent : le charbon colle, il forme des filets et est trop gras pour le feu de forge. Les mêmes phénomènes se produisent dans les fours à coke, à la température de 500°. Suivant le pouvoir de ramollissement de la houille, en d'autres termes, suivant que la houille donne par calcination un résidu plus ou moins ramolli et aggloméré, on classe la houille en 5 types : la houille grasse proprement dite (backkohle), la houille grasse à courte flamme (backende Sinterkohle), la houille grasse à longue flamme et houille demi-grasse (Sinterkohle), houille sèche (Sinternde Sandkohle) et enfin houille maigre (Sandkohle). Les trois premiers types portent le nom de « houille à coke ». Pour reconnaître une houille à coke, on la calcine au creuset de platine, d'après le procédé de Muck, et on évalue le degré de gonflement que présente le résidu

obtenu. La houille grasse proprement dite laisse dans le creuset un résidu très gonflé ; c'est une conséquence de son grand pouvoir de ramollissement. La houille grasse, à courte flamme, soumise à la distillation, laisse dans le creuset un résidu à cassure mamelonnée, moins gonflé que celui fourni par la houille grasse précédente, enfin la houille demi-grasse donne un résidu bien aggloméré, mais qui n'est pas gonflé.

Le rendement d'une houille en coke dépend de deux éléments : 1° de sa teneur en cendres et 2° de la propriété qu'elle a de se coller et de s'agglomérer. Une houille dont la teneur en cendres dépasse une certaine proportion de 25-30 % ne peut plus être utilisée pour la fabrication du coke, malgré qu'elle appartienne à une des classes de « houille à coke ». Les molécules minérales s'interposent entre les molécules de charbon ; à la distillation, elles les empêchent de se ramollir, de devenir pâteuses d'abord et de s'agglomérer ensuite. La propriété que la houille avait de se coller se trouve de la sorte détruite ; la houille laisse un résidu friable, gravelé. Le rendement en coke est de même pauvre, lorsque la houille, tout en ayant une teneur en cendres très réduite, n'a pas la propriété de se coller et de s'agglomérer sous l'influence de la chaleur.

Les cendres de houille sont formées de deux parties : de matières schisteuses et d'un détritus minéral de charbon. La première partie est éliminée, lorsqu'on soumet la houille, avant toute préparation, à un lavage préalable ; la seconde, au contraire, résiste au lavage, elle reste incrustée aux molécules de coke, et c'est elle qui forme les cendres de coke. On trouve des fosses où la houille contient jusqu'à 25 % de cendres. Distillée sans lavage préalable, la houille laisse un résidu friable, noir, peu aggloméré et composé, pour la plus grande partie, de cendres. Pour diminuer la teneur en cendres qui déprécient le coke, on lave la houille jusqu'à ne lui laisser que 5-6 % de cendres, et on la soumet ensuite à la distillation ; on obtient alors un produit qui peut être versé dans le commerce.

La houille grasse donne un coke dur, compact, en gros morceaux et dense ; la houille demi-grasse, au contraire, fournit un coke poreux, fendillé et fibreux. Pour réduire la porosité et rendre le coke plus dense, on comprime la houille avant de la carboniser. L'opération de la compresssion est appliquée sur une vaste échelle en Silésie, dans la Haute et dans la Basse-Silésie, dans le bassin de Sarrebruck et partout ailleurs où la houille grasse à courte flamme, la houille demi-grasse et la houille grasse à longue flamme prédominent.

C'est Quaglio qui, le premier, a conçu l'idée de rendre la houille demi-grasse plus agglomérable en la damant ; il avait imaginé et fait construire des caisses dans lesquelles la compression de la houille se faisait à la main. Mais depuis cinq ans le procédé a changé, la compression électrique est entrée dans le pratique, et dès lors elle a pris un développement très étendu. Cette découverte permet de transformer en excellent coke certaines houilles qui, en raison de leurs qualités inférieures, n'auraient pu subir avec grand avantage une carbonisation ; cet artifice permet de satisfaire sans difficulté aux demandes de coke suffisamment pur que peut faire l'industrie. Le coke, obtenu par ce procédé, ne cède pas, au point de vue de sa densité, au meilleur coke westphalien ; bien au contraire, il lui est supérieur.

Le coke qu'on obtient par distillation de la houille grasse à longue flamme, est fendillé. Ceci provient de la teneur plus ou moins grande de la houille en produits gazeux et partant de son rendement en coke, cette houille donnant de 10 à 15 % en moins de coke que la houille grasse proprement dite. Le gâteau disparaît aussitôt que les produits de distillation se sont éliminés, on peut donc donner à ces fissures le nom de « fissures de disparition ».

Celles-ci se produisent dans le sens de la longueur des morceaux de coke, il en résulte que le coke prend la forme d'aiguilles lorsqu'il se brise sous l'action du choc. C'est un inconvénient qu'on n'évite nullement en damant préalablement la houille ; la compression, loin d'atténuer la propriété qu'a la houille de donner un coke fendillé, l'exalte encore, c'est une conséquence de ce fait que, dans le cas de la houille damée, le même volume de gaz se rapporte à un volume de coke moindre, la production de fissures n'en sera donc qu'augmentée. Pour obvier à cette difficulté, on ajoute à la houille 10 à 20 % de son poids de cendres de coke bien pulvérisées, ou de houille pauvre en produits gazeux ; la production de fissures se trouve du coup diminuée, le rendement de la houille en coke de fonderies et en coke de hauts fourneaux augmente de 20 %. L'addition d'une quantité de substances plus grande a pour effet de porter atteinte au pouvoir agglomérant de la houille, le coke s'obtient friable.

Une autre particularité de la houille demi-grasse et de la houille grasse à courte flamme est la production de longues aiguilles sur la sole de la chambre de carbonisation. Ceci s'explique par la carbonisation progressive allant de la sole et des parois latérales du four. Les aiguilles sont d'autant plus longues que la température de la sole est plus élevée, que son action carbonisatrice, par conséquent, est plus énergique ; par contre, lorsque la température de la sole baisse et que la carbonisation s'étend des parois latérales du four vers son milieu, la production d'aiguilles est supprimée. Comme le coke à aiguilles est fragile au même degré que le coke fendillé et que, d'autre part, son port est très faible, il en résulte que l'emploi des fours à large sole et à chauffage intense, présente de grands inconvénients lorsqu'il s'agit de la carbonisation de la houille demi-grasse et de la houille grasse à courte flamme. Les constructeurs des fours devront donc avoir soin de ne donner à la sole que la largeur strictement nécessaire, ils devront de même porter toute leur attention à ce que la combustion dans le foyer de chauffage ne se fasse jamais au-dessous de la sole, mais à sa hauteur. Une pratique de longues années l'a confirmé. Dans les fours à large sole, tels qu'on en rencontre encore dans le district de Sarrebruck, où la carbonisation s'étend en même temps de la sole et du haut vers le milieu, où la ligne de carbonisation n'est pas, par conséquent, verticale, mais est horizontale à la sole du four, la presque totalité du coke obtenu est très cassable, à longues aiguilles. Le raisonnement qui vient d'être développé en rend compte On a d'ailleurs suffisamment reconnu l'action gênante qu'exercent les larges soles sur la production de coke, de même que sur l'utilisation des sous-produits de la carbonisation, ce genre de fours commence à disparaître même à Sarrebruck.

Le chargement de coke fendillé et fibreux se fait avec beaucoup de peine, à cause de sa grande fragilité. L'opération doit être conduite avec précaution, la moindre négligence peut amener l'émiettement du coke ; or, le coke menu n'est plus utilisable par les fonderies qui, avant tout, demandent un coke en gros morceaux. Il existe actuellement deux procédés de chargement, dont l'un est plus ancien, l'autre ne date que depuis peu et n'est en usage qu'aux charbonnages de Fuerstenstein, à Waldenbourg, en Silésie. Dans le premier procédé on trie le charbon dans des paniers ; on l'envoie, à l'aide d'une rigole, dans les vagons où les paniers sont vidés avec soin. Dans le second procédé, le chargement se fait au moyen d'une grue qui dirige automatiquement les cages, servant au transport, vers les wagons. La grue est actionnée par l'électricité ; elle circule sur la plateforme en longeant la voie d'embarquement. Le coke, chargé dans les cages, est transporté dans les wagons ; les cages y sont descendues et vidées par un engin spécial. Dans cet état, le coke soigneusement chargé dans les wagons roule à destination de la fonderie. Ici, naturellement, on fait moins attention au déchargement du coke, de sorte qu'il se peut que le coke arrive au lieu de consommation dans un état d'émiettement considérable ; cet inconvénient est d'autant plus sensible que les déchargements sont plus fréquents. Si alors le fer n'est pas suffisamment chaud, ou que la consommation en coke soit trop élevée, on ne tarde pas à en chercher la cause dans le fait que le coke est en petits morceaux, ou bien on incrimine le coke sans prendre la peine de spécifier quels sont les défauts qui doivent être mis en cause. Mais si on examine la chose de plus près, on trouve que ces résultats défavorables ne proviennent nullement des mauvaises qualités du coke, mais de causes tout autres.

Un coke de Basse-Silésie, qui est bien recherché par les fonderies à cause de son action favorisante sur la fusion, possédait un pouvoir calorifique de 7215 calories, en moyenne. Le taux de cendres dans ce coke se chiffre à 9 %, en moyenne. Sa porosité est de 39 %.

Passons en revue les meilleurs cokes westphaliens, examinons-les au point de vue de leur pouvoir calorifique, de leur porosité et de leur teneur en cendres. Nous obtenons les chiffres suivants :

	Cendres	Pouvoir calorifique	Porosité
	%		%
Louise Tiefbau	10,65	7 121	48 63
Hassener	6,86	7 339	53,57
Harpen Becklinghausen	9,09	7 248	52,21
Königsborn	10,15	7 012	46,40

Ce tableau montre que la teneur du coke en cendres est, en moyenne, 9,19 % ; son pouvoir calorifique est de 7180 calories ; sa porosité atteint la moyenne de 50 %.

On voit donc que le coke silésien, préparé au moyen de la houille damée, est supérieur aux meilleurs cokes westphaliens au point de vue de sa densité. Leur valeur calorifique est la même ; ce qui veut dire qu'un poids donné de coke à 9 % de cendres fournira, à la combustion, la même quantité de chaleur, indépendamment de la nature de la houille qui lui a servi de matière première ; que le coke ait été préparé au dépens d'une houille silésienne, ou au dépens d'une houille westphalienne, les résultats ne changent pas.

Si donc les maîtres fondeurs prétendent parfois le contraire, c'est que la combustion du coke n'a pas été complète dans les conditions dans lesquelles ils opéraient.

La fusion de la fonte se fait au cubilot. Les cubilots sont des fours à cuve, à section cylindrique, la combustion est alimentée par des souffleries qui amènent l'air, destiné à brûler le coke, dans la partie inférieure de la cuve ; des tuyères y sont aménagées à cet effet. Le coke qu'on préfère pour ces cuves doit posséder un pouvoir calorifique suffisant pour porter la fonte à moulage à la température de fusion. Le four le mieux approprié est celui qui, pour déterminer la fusion d'un poids donné de fonte, consomme le moins de combustible.

L'opération doit être conduite de telle manière, que la plus grande proportion de la puissance calorifique du combustible, soit utilisée pour la production d'un maximum de température. Pour atteindre ce but il faut chercher à obtenir la combustion complète du carbone ; on y arrive en le transformant complètement en acide carbonique, composé dont la chaleur de combinaison est 8080 calories.

Les diverses espèces de coke ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis l'opération de fusion conduite dans le cubilot ; leur valeur dépend de la grosseur de leurs morceaux. En effet, considérons un coke menu et fibreux ; faisons abstraction des causes qui ont présidé à son émiettement ; que cet soit l'effet du chargement ou de la pression que la fonte exerce sur le coke, peu importe, toujours est-il que des flammes très nourries s'échappent du gueulard, ce qui n'est pas le cas pour le coke en gros morceaux. Or, les flammes sont très riches en oxyde de carbone, dont la formation dégage moins de chaleur que celle de l'acide carbonique ; il en résulte une perte de chaleur qui se trouve détournée de sa vraie destination qui est la fusion du fer. Le fait que des flammes apparaissent permet de conclure que le procédé est mal choisi ; que la combustion, l'utilisation du combustible n'est pas parfaite. Ceci s'explique par le fait que l'air, amené dans le four, y trouve une quantité de charbon qui, en raison de la grosseur très réduite de ses fragments, lui présente une surface de contact très grande ; comparativement avec ce qui se passe avec le coke en gros morceaux, il y a plus de carbone qu'il ne le faut pour que l'air entré puisse le transformer en acide carbonique.

La réaction se fait alors suivant la formule



$$2\,C + 2\,O = 2\,CO$$

il se forme donc de l'oxyde de carbone au lieu d'acide carbonique. Pour remédier à cet inconvénient il faut chercher à éliminer toutes les conditions qui peuvent favoriser la production de l'oxyde de carbone. On cherchera à introduire plus d'air dans le four, en même temps qu'on diminuera la pression des gaz dans l'appareil.

On déterminera la section des orifices de sortie du vent de cette façon que la pression dans les conduites soit strictement suffisante pour vaincre les résistances que l'on rencontre dans la colonne fondue à l'intérieur du four.

La section des orifices, par lesquels le vent pénètre dans le fourneau, doit être calculée de sorte à présenter la moitié de la section transversale de la cuve. Le diamètre de la zone de fusion ne doit pas descendre au-dessous de 800 millimètres. Dans ces conditions, la quantité d'air qui pénètre dans le four sera augmentée, le carbone et l'oxygène se trouveront dans le rapport voulu pour que l'acide carbonique prenne naissance ; le coke brûlera donc en donnant de l'acide carbonique.

Une autre précaution à prendre est de chercher à ne réaliser la fusion que dans la partie inférieure du four ; on élimine de cette façon un inconvénient avec lequel on a à compter dans les opérations aux cubilots : c'est la réduction de l'acide carbonique qui se produit sous l'influence du carbone incandescent, réduction qui a pour effet de transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone. Elle se produit lorsque l'acide carbonique, produit au niveau des orifices des tuyères, vient en contact avec les couches de charbon en incandescence ; la réaction se fait suivant la formule : $CO^2 + C = 2CO$. Berl a entrepris une série d'essais pour constater le mode d'action du charbon dense sur CO^2, comparativement avec celui du charbon poreux, quand tous les deux étaient exposés à un courant de gaz carbonique à haute température. Il a fait passer de l'acide carbonique sur le charbon dense et a constaté que le gaz au sortir de l'appareil était composé de

CO^2	94,56 °/₀
CO.	5,44 »

le charbon poreux dans les mêmes conditions a donné un mélange de composition suivante :

CO^2	69,81 °/₀
CO.	30,19 »

Le charbon menu se comporte vis-à-vis la production de CO de la même manière que le charbon poreux. Il en résulte qu'on ne saurait jamais trop insister sur le parti à tirer de la grosseur des morceaux de coke, le rendement en chaleur était d'autant plus pauvre que le charbon est plus divisé. La réduction se fait déjà sentir à la température de 500°, elle se fait au dépens du coke qui, de ce chef, n'est plus utilisé pour la fusion. Etant donné que 1 kilogramme de carbone C en se transformant en CO^2 dégage 8080 calories, alors que sa transformation en CO ne dégage que 2473 calories, il en résulte que le passage du CO^2 en CO entraîne une perte de chaleur de 8080 — (2,2473) = 3134 calories par kilogramme de carbone Pour recouvrer cette quantité de chaleur et obtenir la même fusion que dans les fours, où cet inconvénient est supprimé, il faudra ajouter une nouvelle charge de combustible, ce qui constitue une consommation complémentaire et luxueuse du charbon.

Pour atteindre ce but, qui est d'empêcher la production de l'oxyde de carbone par réduction de l'acide carbonique, il faut que la hauteur du gueulard, au-dessus du niveau des tuyères, ne dépasse pas une certaine mesure ; elle doit être comprise entre 2,5 m. et 3 mètres ; en outre, il ne faut pas répartir les tuyères sur deux rangs superposés, elles doivent être disposées sur une seule circonférence.

Presque toutes ces plaintes des fondeurs sur la qualité défectueuse du coke sont mal justifiées : les mauvais résultats, dont ils se plaignent, ne tiennent pas à la qualité du coke, mais aux défauts de construction des cubilots, défauts décrits plus haut. L'auteur avait l'occasion de s'en convaincre personnellement. Les quelques exemples qui vont suivre prouveront mieux que tous les raisonnements, combien sont justifiées les affirmations de l'auteur. Ils feront comprendre quel est l'effet utile qu'on peut tirer d'un coke, lorsqu'on le brûle dans un four, construit sur le type ci-dessus, et, inversement, quelles sont les pertes en combustibles qu'entraîne un four mal construit.

Il s'agit d'essais de fusion effectués dans une fonderie de Silésie. Le premier essai a été fait dans un four dont la section au niveau des tuyères avait un diamètre de 600 millimètres. La distribution du vent se faisait au moyen de deux étages de tuyères, séparés par l'intervalle de 300 millimètres. La section des tuyères était ronde, elles étaient rangées par quatre sur chaque circonférence du four. La fonte fondue était destinée pour la poterie, elle devait donc être bien chaude et fluide. Le rapport sur l'essai a été dressé par un des ingénieurs, affectés à cette fonderie. Nous y lisons : « L'opération a été conduite de la façon suivante : 500 kilogrammes étaient employés pour remplir le four, chacune des charges successives comprenait 27 kilogrammes de coke, de 6 kilogrammes de castine et de 300 kilogrammes de fer. La fonte de la première coulée était tellement tenue qu'on ne pouvait songer à l'utiliser, les premiers 10 centner (50 kilogs) devaient être rejetés. Les coulées suivantes, bien que fortement tenues, étaient utilisables ; toutefois, certaines portions ne valaient pas plus que la fonte de la première coulée. » Les mêmes phénomènes se sont reproduits dans un second four, construit sur le même type que le premier. Voici le rapport : « Après la dix-septième charge on était obligé d'ajouter 60 kilogrammes de coke ; ceci est devenu nécessaire parce que le fer est venu obstruer les buses, on a eu toutes les peines à le repousser afin de dégager les buses. Le fer fondu n'était pas suffisamment fluide pour qu'on en pût faire l'usage auquel il était destiné. Le lendemain on a repris les essais sans arriver à des résultats meilleurs. Enfin, aux derniers essais, la proportion de coke dans chaque charge a été augmentée ; de 27 kilogrammes qu'elle était au début, elle a été portée à 30 kilogrammes par 300 kilogrammes de fonte à moulage ; c'est à ce moment que la fluidité est devenue suffisante. » En s'autorisant de ces résultats le rapport concluait contre l'emploi du coke essayé, par la fonderie : « le coke, disait le rapport, ne répond pas d'une manière satisfaisante au but que nous recherchons ». L'emploi de ce coke

nécessite une dépense supplémentaire de 15 %, comparativement avec la quantité de combustible qu'on consomme en travaillant avec des cokes de qualité supérieure.

Or, c'est en vain que le coke a été incriminé ; les mauvais résultats ne tenaient qu'aux défauts de constructions du cubilot, qui avaient pour conséquence la combustion incomplète du coke : en effet, la section de la cuve était trop petite, il s'en suivait une grande pression dans l'appareil ; la combustion devait donc forcément, en raison des explications données plus haut, être très restreinte.

Vu l'avis défavorable, émis par l'auteur du rapport, sur l'emploi du coke, un nouvel essai a été entrepris dans la même fonderie ; l'auteur du rapport y assistait. Les résultats étaient tellement surprenants que le même essai a été répété dans la présence de différentes autorités minières. Dans cet essai le four a reçu au début une charge de 450 kilogrammes de coke et 50 kilogrammes de castine, chacune des charges successives comprenait 300 kilogrammes de fer, 15 kilogrammes de coke et 9 de castine. Après la sixième charge une première prise de fonte a été faite ; la température et la fluidité du fer fondu ne laissaient rien à désirer, la fonte pouvait avec succès être utilisée pour la fabrication des poteries. A titre d'essai, pour bien mettre en évidence la fluidité de la fonte, on a préparé avec le fer de la première fonte un pot ; l'essai a pleinement réussi, 11000 kilogrammes de fer ont été fondus de la même manière, c'est-à-dire en employant 15 kilogrammes de coke et 9 kilogrammes de castine par 300 kilogrammes de fer. Après avoir recueilli 10 000 kilogrammes de fer on a essayé de nouveau sa valeur pour la fabrication des objets de poterie, les résultats étaient toujours au-dessus de tout reproche. Le fer était jusqu'à la dernière coulée chaud et fluide. La consommation du coke pour la fusion de 11000 kilogrammes de fer a été de 1000 kilogrammes, évaluée en proportions centésimales la dépense n'a pas dépassé 9,09 %.

L'opération était conduite dans un cubilot du type créé par Griener et Erpf, avec quatre buses de 170 millimètres de diamètre, disposés à une hauteur de 600 millimètres au dessus de la sole ; il y avait, en outre, au-dessus de la zone de fusion, douze buses de 50 millimètres de diamètre, disposées en trois étages, avec des intervalles de 600 millimètres. Ces buses supplémentaires ont, pour effet, de transformer l'oxyde de carbone, formé au niveau des tuyères, en acide carbonique ; toutefois, leur emploi n'est efficace qu'autant que le coke n'est pas porté à l'incandescence ; dans le cas contraire, des flammes ne tardent pas à apparaître, il y a régénération de l'oxyde de carbone au dépens de l'acide carbonique et perte de combustible. La présence des buses, à elle seule, n'est pas suffisante pour expliquer l'économie qu'a donné le coke à son emploi dans l'essai en question ; un facteur essentiel et qui semble le plus important à faire intervenir est la section du four au niveau des tuyères. Au début, la partie inférieure au niveau des tuyères, portait un rétrécissement, sa section mesurait 670 millimètres ; mais plus tard, dans le but d'augmenter le rendement du four, la section a été élargie jusqu'à 1000 millimètres ; on a adopté définitivement cette mesure puisqu'elle assurait le mieux le bon fonctionnement du four. En somme, la section élargie du four, la répartition régulière du vent, voici les deux facteurs essentiels qui se suffisent à eux-mêmes pour amener la combustion complète du coke.

Une consommation de coke de 9,09 % est déjà très économique, mais on peut arriver à une proportion de coke moindre, en fondant des quantités de fer plus grandes. Le rapport entre le poids du coke consommé et celui du fer fondu, baisse à chaque accroissement du poids de fer à travailler. Osan a publié récemment un travail sur les fonderies américaines (*Stahl und Eisen*, 4, 1903) ; il a fait une enquête auprès de divers directeurs de fonderies sur la proportion de coke consommée par tonne de fonte, et il a publié les chiffres recueillis. Dans les conditions les plus favorables, la consommation est de 10 %, mais il cite des cas qui paraissent, d'ailleurs, être la règle où la consommation est comprise entre 12-17 %. Il doute qu'une fonte puisse être préparée avec une dépense de combustible plus faible, une dépense de 7 % est à son avis un non-sens évident. Je pense que cette affirmation se prête à beaucoup de critiques, elle est en contradiction avec le fait observé par moi, suivant lequel il existe un rapport inverse entre le poids du combustible consommé et le poids du fer fondu. Supposons qu'on ait à fondre un poids de fer double de celui qu'on a fondu dans l'essai précédent ; le cas peut très bien se présenter et l'opération est facilement réalisable dans le four employé ; or, du même coup on verra la proportion centésimale du coke tomber jusqu'à 7 % $(1000 + 36{,}15 = \frac{1\,540\,100}{22\,000} = 7\ \%)$. Le poids du fer à fondre augmenterait encore, que son effet se manifesterait par un nouvel amoindrissement dans la quantité de combustible dépensé.

Pour se rendre compte de l'influence que peut avoir la grandeur de la zone de fusion sur le coke, que le coke soit menu ou en gros morceaux, il suffit de mettre en présence les uns des autres les données suivantes : dans la fonderie où les premiers essais ont été entrepris, on travaille d'ordinaire avec un coke meilleur que celui sur lequel a porté l'essai ; c'était l'avis de la direction même de la fonderie. Malgré cela, pour fondre la même quantité de fonte, on employait 500 kilogrammes de coke pour le remplissage et 27 kilogrammes pour chacune des charges suivantes, tandis qu'on en consommait 500 kilogrammes pour le remplissage et seulement 15 par charge, en conduisant l'opération dans le second cubilot.

Disons enfin, en quelques mots, quels sont les points qui doivent retenir l'attention du constructeur, pour assurer le bon fonctionnement de l'appareil :

Forme du four. — La forme la plus favorable est le cylindre, sans rétrécissement.

Zone de fusion. — Son diamètre ne doit pas descendre au-dessous de 700 millimètres, celui qui est le plus favorable est de 850 millimètres.

Buses. — Plus la section est grande mieux cela vaut, elle peut mesurer jusqu'à la moitié de la section du cubilot. La méthode la plus efficace pour assurer une distribution régulière du vent, consiste à repartir les orifices uniformément sur la circonférence, en leur donnant la forme de fentes.

VARIA

L'origine bactérienne des gommes végétales

Par **M. R. Greig Smith. D. sc.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, XXIII.)

Première Partie

Il y a un an à peine, les gommes végétales étaient considérées comme les produits de l'activité pathologique de certains arbres et c'est à cela que se limitaient toutes nos connaissances sur l'origine des gommes. Il a été dit, à la vérité, que certaines moisissures provoquaient une sécrétion gommeuse de la plante et que la présence des bactéries a été reconnue dans le mucilage de certains arbres, dans celui du chêne, par exemple, mais aucun rapport de causalité entre les gommes et leurs agents producteurs n'a été établie d'une façon bien déterminée. En 1901, Marshal Ward (*Maladies des plantes*, Londres) a dit : « A part le fait que le *gommosis* (mucilage des gommes) est un produit pathologique, nous savons très peu de choses sur la nature de cette maladie ».

J'ai abordé l'étude de l'origine des gommes avec l'idée que leur production était due à l'activité des bactéries. Beaucoup de faits se rattachant à la production et à la distribution des gommes tendaient à démontrer leur origine mycologique. Parmi les moisissures, levures et bactéries qui concourent à la formation des gommes, les bactéries semblent être les principaux agents producteurs. J'ai présenté diverses communications sur mes travaux à la Linnean Society of New South Vales et dans le présent article je ne me propose que d'exposer les faits se rattachant à l'importante industrie des gommes, intéressant par conséquent les chimistes qui y sont attachés, mais à qui mes premières communications ne sont pas accessibles.

J'ai commencé mes recherches par examiner deux arbres dont l'un, *Acacia penninervis*, exsudait une gomme jaune pâle, soluble en partie dans l'eau, et l'autre, *Acacia binervata*, fournissait un produit variant de l'incolore au brun sombre et complètement soluble dans l'eau. J'ai obtenu de l'écorce de l'acacia binervata une culture pure d'une bactérie que j'ai appelée *Bacterium acaciæ* et j'ai isolé du mucilage de l'acacia penninervis 2 bactéries dont l'une était le *Bacterium acaciæ* et la seconde a reçu le nom de *Bacterium metarabinum*.

Beaucoup de bactéries des gommes transportées de leur milieu naturel sur un nouveau milieu ne secrètent plus leurs produits typiques avec la même facilité, les 2 bactéries en question étaient bien dans ce cas. Elles se développaient assez facilement sur les milieux nutritifs usuels des laboratoires bactériologiques mais on devinait plutôt leur production gommeuse qu'on ne la voyait. Toutefois, malgré la quantité très réduite de la gomme, il y en a eu suffisamment pour nous autoriser à qualifier les bactéries d'agents producteurs des gommes. Le milieu le plus favorable a été composé de saccharose, de jus de pommes de terre et d'agar, les bactéries y ont donné une récolte luxuriante de cellules bactériennes mais très pauvre en mucilage. En me basant sur le fait observé, que les tissus adjacents aux plaies par lesquelles s'échappent les gommes, sont d'ordinaire acides et contiennent du tanin, j'ai pensé qu'il serait utile d'en ajouter au milieu de culture. Au lieu d'une culture bactérienne mince et aqueuse j'ai alors obtenu une culture épaisse et mucilagineuse, qui se laissait facilement détacher de la surface de l'agar. La facilité avec laquelle le mucilage peut être détaché est d'une importance capitale et nous rappelons à cet égard la propriété qu'a l'agar-agar de se combiner avec les gommes en tant qu'elles sont des pararabines, les gommes seraient donc altérées par l'agar si elles ne pouvaient être enlevées facilement. J'ai cultivé diverses gommes, d'une part, sur ce milieu, et sur d'autres milieux similaires renfermant de l'agar et du tanin et, de l'autre part, sur des milieux liquides en vue de faire des comparaisons, je n'ai jamais constaté de différences entre les gommes produites en milieu solide et en milieu liquide. Le mucilage enlevé n'entraînait avec lui, autant que nous pouvions le déceler, aucune partie constituante du milieu nutritif. Pour donner une idée du grand développement qu'a atteint le mucilage, je noterai, et seulement à titre d'exemple, que, dans quelques cas, j'ai pu enlever 5 grammes de mucilage de la surface d'un milieu de gélose mesurant 20 centimètres cubes et contenu dans une boîte de Petri ordinaire.

Le produit brut de l'activité bactérienne n'est pas une gomme, c'est un mucilage composé de gomme mélangée aux cellules bactériennes et de matières albuminoïdes et ce sont notamment celles-ci qui communiquent aux gommes leur consistance mucilagineuse. Avant de procéder à la préparation des gommes, on débarrassait le mucilage des sucres qui lui adhéraient en lui faisant subir plusieurs fois un traitement à l'alcool, après quoi, il ne contenait plus ni saccharoses, ni d'autres sucres réducteurs. Il était parfois nécessaire d'ajouter au mucilage à un certain moment de l'opération quelques gouttes d'une solution à 10 $^0/_0$ de chlorure de potassium, et c'était notamment le cas des mucilages qui paraissaient devenir « laiteux » sous l'action de l'alcool. Le mucilage purifié était prêt à la séparation des gommes. A cet effet, on chauffait le mucilage aqueux ou on le laissait digérer en autoclave sous une pression de 3 atmosphères pendant 1/4 d'heure. Dans certains cas, il a été nécessaire de prolonger le chauffage un peu plus, dans d'autres cas encore l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique a été d'une utilité manifeste. Il s'ensuivait que les matières albuminoïdes se coagulaient, entraînant avec elles les cellules bactériennes et que les gommes se dissolvaient dans le liquide surnageant. Quand la solution était

sensiblement opalescente, on la clarifiait en l'additionnant d'alumine hydratée. Cette méthode peut servir non seulement pour extraire les gommes bactériennes des mucilages qui les englobent mais elle a encore l'avantage de modifier certaines gommes végétales, de façon à les rendre solubles, d'insolubles qu'elles étaient. La transformation n'est pas d'ailleurs stable, les gommes modifiées recouvrant leur solubilité après dessiccation. J'ai pensé que la méthode était nouvelle, mais j'ai su après qu'elle est couramment employée dans le commerce pour dissoudre les gommes métarabiques extraites des cerisiers et des autres arbres fruitiers (Andès, *Gummi arabicum und dessen Surrogate*, Leipzig, **1896**, 41).

La solution des gommes bactériennes évaporée à sec fournissait un produit clair, transparent et cassant, de tous points semblable à celui qu'on obtient en soumettant au même traitement une solution d'arabine des gommes arabiques. Quand on laissait tomber l'épais mucilage gommeux, goutte à goutte, sur le verre, comme il est recommandé par Maben, il donnait toutes les réactions des gommes d'Acacia. Les mêmes réactions ont été obtenues avec l'arabine des gommes recueillies sur les arbres desquels ont été isolées les bactéries. Les gommes naturelles et bactériennes donnaient du furfurol par distillation avec l'acide chlorhydrique et de l'acide mucique par oxydation avec une solution étendue d'acide azotique ; le liquide filtré et débarrassé des cristaux de l'acide mucique contenait de l'acide oxalique. Les gommes bactériennes ont donné les mêmes réactions et les mêmes produits de décomposition que les gommes naturelles.

Beaucoup d'auteurs ont constaté que les gommes végétales varient constamment dans leur activité optique et, en raison des différentes circonstances qui entourent la naissance des gommes naturelles et les gommes de laboratoire, il m'a paru improbable qu'elles possédassent les mêmes propriétés optiques ; l'expérience faite, leurs pouvoirs rotatoires ont été trouvés s'écarter beaucoup l'un de l'autre, le pouvoir rotatoire des acides naturels étant pratiquement zéro ($[\alpha]_D = + 0°9$) et les gommes bactériennes étant franchement dextrogyres ($[\alpha]_D = + 43°$).

Bien que j'aie trouvé les 2 gommes douées de certaines propriétés chimiques communes, la question restait toujours de savoir si elles donnaient les mêmes produits d'hydrolyse. Pour déterminer la nature des sucres fournis par les gommes bactériennes que j'avais préparées, j'ai suivi avec une entière confiance la méthode des osazones. Celle-ci me rendait la possibilité d'effectuer mes recherches sur des quantités de gomme relativement petites ; or, le mucilage, malgré son développement étendu sur les milieux tannifères, comme il a été dit plus haut, n'a jamais dépassé 3 ou 4 % du total du milieu solide, j'aurais donc été obligé de préparer des quantités énormes de mucilage si j'avais eu recours, en vue de déterminer la nature des sucres, à des procédés autres que celui des osazones. Mes premières expériences ont porté sur l'hydrolyse des gommes naturelles et sur la nature des sucres qui ont pris naissance, un schéma a été élaboré au fur et à mesure. Dans les cas bien rares où les gommes bactériennes ont été examinées par d'autres chercheurs, ou bien la détermination des points de fusion des osazones obtenues ne permettait pas d'en conclure à leur identité, ou bien les auteurs affirmaient ne pas avoir eu suffisamment de matière pour avoir la possibilité de procéder à la purification effective des osazones, le besoin se ressentait donc d'une méthode de séparation des osazones des gommes bactériennes, mes recherches ont montré qu'il y en avait une.

Les gommes, après avoir été débarrassées des sucres auxquels elles sont mélangées, étaient hydrolysées par ébullition avec une solution à 5 % d'acide sulfurique. L'ébullition était poursuivie pendant 5 heures. Les gommes se transformaient, en règle, complètement en sucres réducteurs à la suite de ce traitement. L'hydrolyse dite fractionnée (on chauffe la gomme au bain-marie pendant 15 minutes avec une solution d'acide à 2 %) n'est pas à recommander, puisqu'elle détermine non seulemeni l'hydrolyse de l'arabine mais de toute la gomme. J'ai trouvé beaucoup plus commode d'hydrolyser d'un seul coup la gomme complète et d'effectuer la séparation des osazones ensuite ; cela m'épargnait la peine de séparer la gomme inaltérée, de préparer et de séparer 2 fois les osazones. L'hydrolyse était terminée quand une petite portion prélevée et neutralisée ne contenait plus de substances précipitables par l'alcool et renfermait des sucres réducteurs.

La solution hydrolysée était neutralisée avec le carbonate de baryum, filtrée, évaporée, clarifiée au moyen de l'alumine hydratée et chauffée au bain-marie. On ajoutait 2 centimètres cubes d'une solution fraîchement préparée d'acétate de phénylhydrazine (4 centimètres cubes de phénylhydrazine, 4 centimètres cubes d'acide acétique et 2 centimètres cubes d'eau distillée) et on maintenait le tout au milieu des vapeurs pendant une demi-heure. On la filtrait ensuite rapidement et à chaud dans le but de séparer le dépôt goudronneux. Le filtrat était additionné de nouveau de 2 centimètres cubes ou d'une quantité plus grande d'acétate de phénylhydrazine, chauffé pendant une heure et filtrée comme avant. Le filtrat refroidi laissait déposer les osazones. Les impuretés goudronneuses noires et les bases inaltéreée étaient séparées en grande partie par filtration suivie le plus généralement d'un traitement à l'éther dans le but d'éliminer ce qui en restait. Cette méthode n'a pas permis pourtant de débarrasser des impuretés qui les accompagnent les osazones des gommes galactiques. Il a fallu précipiter les osazones en refroidissant leurs solutions alcooliques concentrées quand il y en avait beaucoup, ou on les a épuisées par un traitement successif à l'éther et à l'eau quand il y en avait peu.

La séparation des osazones pures de l'arabinose et du galactose a été effectuée grâce à l'avantage qu'on a tiré de leur différente solubilité dans l'eau chaude et dans l'alcool, l'arabinose étant plus soluble que le galactose. Le mélange d'osazones était traité successivement avec de l'eau chaude et de l'alcool de plus en plus fort, ou bien il était dissous complètement dans l'alcool concentré qu'on évaporait doucement ensuite tout en prenant la précaution de maintenir le volume de la dissolution à un niveau constant en y remettant de l'eau. Quelle que fût la méthode employée, l'opération était fractionnée, la galactosazone était contenue dans la première portion et l'arabinosazone dans la dernière. Pour reconnaître leur état de pureté, il a été procédé à leur examen microscopique et à la prise de leur point de

fusion. A l'examen microscopique, on s'attachait surtout à rechercher si les osazones ne contenaient pas de globules d'huile et de particules amorphes, ce qui aurait démontré que la purification des osazones n'était pas complète; d'autre part, on s'est appliqué à les diviser en plusieurs parties différant par leurs points de fusion, on a conclu de ces expériences à la parfaite pureté des osazones. Les portions intermédiaires consistaient en un mélange d'arabinose et de galactosazone. On leur faisait subir un traitement analogue à celui qui précède, soit telles qu'elles étaient, soit en les ayant au préalable subdivisées en plusieurs parties suivant leurs points de fusion respectifs. Dans le cas de l'arabinosazone et de la galactosazone l'opération a été menée au bout bien facilement.

La même méthode était suivie encore dans le cas des mucilages qui, par hydrolysation, produisaient du glucose et du galactose, la séparation de leurs osazones était effectuée par l'un des deux procédés ou par l'autre : ou bien on ajoutait à leur mélange graduellement de l'alcool fort qui dissolvait la galactosazone et abandonnait la glucosazone, ou bien on la dissolvait complètement à chaud dans l'alcool fort et on déterminait par addition graduelle d'eau la précipitation de la glucosazone suivie de la précipitation de la galactosazone. Les deux méthodes étaient basées sur la solubilité relativement plus grande de la galactosazone et sur l'insolubilité de la glucosazone dans l'alcool.

Revenons à la gomme du *Bacterium acaciæ*. Il a été trouvé qu'elle fournissait par hydrolysation un mélange d'arabinose et de galactose et que les gommes naturelles d'*Acacia binervata* hydrolysées produisaient un mélange de sucres qui n'en différaient ni par leur nature, ni par leurs proportions. Il est donc établi que les gommes bactériennes et les gommes naturelles sont chimiquement identiques, et étant donné que le microorganisme a été retrouvé sur les mêmes arbres et dans les mêmes endroits où était localisée l'exsudation des gommes, et que, d'autre part, on comptait dans la gomme fraîche des myriades de bactéries, on peut conclure que c'est au *Bacterium acaciae* que revient l'origine des gommes.

La gomme naturelle de l'autre arbre — de l'*Acacia penninervis* — consistait en un mélange renfermant à la fois l'arabine et la métarabine, ou la cérasine. La métarabine se gonfle sous l'influence de l'eau, se dissout à la longue, ou ne se dissout pas suivant son âge. Elle se trouve à l'état dissous dans la sève de la plante, mais elle devient insoluble quand la gomme se dessèche. Comme j'ai dit plus haut, j'ai isolé des tissus de la plante, le *Bacterium acaciæ* — l'agent producteur de l'arabine — et une autre bactérie, le *Bacterium metarabinum*. Le *Bacterium metarabinum* cultivé sur des milieux usuels a donné naissance à des colonies fermes, dont l'apparence plissée et la consistance coriace a suggéré l'idée de la présence d'une gomme insoluble cultivée sur un milieu composé de saccharose, de jus de pommes de terre et d'agar, la bactérie a produit un mucilage épais qui, pour ne pas être si mince que celui que produit le *Bacterium acaciæ* ne se laissait pas moins facilement détacher de la surface du milieu de culture. Quand on le faisait digérer en autoclave, le mucilage produisait une solution gommeuse qui se comportait vis-à-vis de divers réactifs comme l'arabine. Si le chauffage était effectué avec soin, la gomme desséchée ou traitée avec l'alcool devenait insoluble. Dans ces conditions, la gomme se gonflait sous l'action de l'eau et formait une gelée qui ne passait pas à travers les filtres. Déshydratée, elle se convertissait en une substance identique à la métarabine et comme la métarabine typique, elle ne se dissolvait pas dans les alcalis étendus. Par ébullition avec l'acide sulfurique, les gommes subissaient l'hydrolyse et se transformaient en arabinose et galactose. La métarabine des gommes naturelles jouissait des propriétés analogues. Il en résulte que la bactérie produit une gomme métarabinique et que c'est à son activité que revient la formation de la partie métarabinique des gommes naturelles.

Dans les solutions de saccharose concurremment avec la formation des gommes, il y avait production d'acide carbonique, d'alcool éthylique et d'acides. L'acide carbonique a été en très petites quantités, il a été reconnu en aspirant l'air confiné dans un ballon de culture à travers une couche de baryte. L'alcool, lui aussi, ne s'est pas formé en quantités plus grandes, il a été obtenu quand on a distillé la culture liquide en présence de craie, après l'avoir saponifiée au moyen de la baryte hydratée. Les acides qui ont pris naissance dans la culture liquide, étaient les acides lactique et acétique, il y avait aussi des traces d'acides succinique, laurique, oxalique et formique. Le rapport des acides non-volatils aux acides volatils était de 3 à 1 en nombres ronds.

La méthode qui s'est révélée la plus appropriée à la recherche des acides était la suivante. Une culture âgée de 20 ou de 30 jours et contenant de la craie est décantée et le liquide ramené par évaporation à un petit volume. Le liquide et les résidus de craie sont traités par une solution étendue d'acide sulfurique, refroidis et filtrés. Les résidus de sulfates de calcium sont réunis ensemble, essorés à la trompe, lavés avec une petite quantité d'eau et desséchés à l'air ou dans l'étuve. Le liquide ajouté des eaux de lavage des résidus calciques est épuisé à l'éther dans un appareil à extraction éthérée semblable à celui de Schoorl (*Journal the chemical industry*, **1900**, 567). Le sulfate de calcium desséché est réduit en poudre et épuisé, l'opération étant exécutée soit dans un tube perforé placé dans l'appareil précédent, soit dans un appareil de Soxhlet. La solution éthérée est soumise à la distillation lente et l'éther recouvré. Les résidus sont abandonnés à l'air aussi longtemps qu'on perçoit une odeur d'éther, et on les reprend ensuite par l'eau chaude, il se forme un dépôt d'acides insolubles qu'on sépare par filtration et qu'on examine. On peut poser en règle que les acides insolubles proviennent toujours des résidus calciques. Les liquides filtrés et séparés des acides insolubles sont réunis et distillés jusqu'à ce que tous les acides volatils soient éliminés, ou jusqu'à ce que la partie distillée ne change plus d'acidité. On procède à ce moment, à la séparation des acides volatils. Une portion est prélevée, neutralisée au moyen de la soude hydratée, ramenée, par évaporation, à un petit volume et traitée avec le nitrate d'argent afin de précipiter l'acide acétique. Le liquide filtré et séparé de l'acétate d'argent est soumis à une longue observation pour voir s'il ne noircit pas, les formiates noircissant d'ordinaire dans ces conditions. On recherche sur une partie de la seconde moitié des acides volatils, l'acide formique par le chlorure mercurique, on traite l'autre partie avec un excès de carbonate de calcium, on l'évapore à sec et on l'épuise par l'alcool

fort. L'acétate et le formiate restent insolubles, la majeure partie de butyrate se dissout et peut être reconnu à l'odeur de l'éther éthylique. Les acides non volatils sont évaporés, amenés à un petit volume et mis pendant une nuit à la cristallisation. Les cristaux d'acide succinique sont séparés par filtration et examinés, la liqueur filtrée est traitée par un excès d'acétate de calcium à chaud, les tartrates, citrates et oxalates sont précipités et séparés par filtration, pour la méthode de leur identification voir Schoorl (*loc. cit.*). Le filtrat est additionné d'un lait de chaux et filtré, le résidu contient ce qui reste de l'acide succinique. La liqueur filtrée est évaporée à sec, épuisée à chaud par l'alcool à 70°. L'extrait contient du lactate de calcium qui est mis à la cristallisation.

Il est intéressant à noter que le *Bacterium acaciæ* et le *Bacterium metarabinum* ont produit tous les deux les mêmes acides en faisant fermenter le saccharose. Morphologiquement les 2 bactéries se ressemblaient beaucoup et si les gommes étaient également solubles, il est possible que les caractères de culture fussent identiques. J'ai été à tel point frappé par l'idée que l'un était une variété de l'autre, que j'ai songé à cultiver les 2 bactéries à 30° et 17° pendant quatre mois, afin de voir si un rapprochement s'en suivrait ; aucun changement ne s'est produit. Si elles avaient une origine commune, une culture prolongée dans des conditions neutres a eu pour résultat de fixer leurs caractères de façon que l'une fût affectée à la production de l'arabine et l'autre à celle de la métarabine.

J'avais l'occasion de m'occuper des mucilages d'autres arbres, de celui de la vigne en premier lieu. Quelques vignes, dans certaines parties basses d'un vignoble, montraient une exsudation de gommes localisée dans les extrémités des branches qui ont été coupées la saison précédente. Cette gomme a donc été exposée aux pluies de l'hiver ; examinée, on a reconnu qu'elle consistait en métarabine. J'ai obtenu des branches porteuses de gomme, le *Bacterium acaciæ* et le *Bacterium metarabinum*. S'il était possible d'obtenir de la gomme fraîchement exsudée, il est hors doute qu'elle serait trouvée contenir de l'arabine et de la métarabine, les produits des 2 bactéries, comme c'est le cas de la gomme d'*acacia penninervis*.

Un échantillon de mucilage de prunier contenait de l'arabine et de la métarabine. Le suc et la gomme fraîche ont fourni une culture de *Bacterium acaciæ*. Le *Bacterium metarabinum* n'a pas été obtenu, mais il ne faut pas conclure de son absence à la production de la métarabine par l'organisme qui a été trouvé, étant donné la facilité avec laquelle il est, à cause de l'insolubilité de la gomme, déplacée des cultures en plaques par le *Bacterium acaciæ* qui y diffuse mieux.

Le *Bacterium acaciæ* a été séparé aussi des tissus du cedrelle rouge — *Cedrela Australis* — qui est producteur de gomme et d'un dattier japonais non déterminé.

Deux cas intéressants que j'avais examinés ont été présentés par les fruits du pêcher et les fruits de l'amandier qui laissent tous les deux la gomme s'échapper par les fentes et les piqûres d'insectes. La gomme fraîche retirée des cavités des fruits contenait quelque peu de cellules de *Dematium pullulans* et pratiquement aucune bactérie vivante, pourtant l'examen microscopique, auquel on a soumis les voiles colorées, a montré que la gomme était un vrai foyer où pullulait un nombre très considérable de bactéries mal colorées (c'est-à-dire mortes). La gomme n'a pas été produite dans les fruits, mais elle y a été injectée par la pression de la sève, son vrai lieu de formation se trouvant dans la tige et dans les branches où la sève est moins acide que dans les fruits non mûrs. L'acidité tue les bactéries entraînées par la gomme, mais elle n'influence pas beaucoup les moisissures, telles que le *Dematium*, qui l'accompagnent et qui restent de la sorte les habitants vivants, uniques de la gomme. L'agent producteur de l'arabine, le *Bacterium acaciæ*, a été trouvé dans les branches qui portaient les fruits, il y a produit la partie soluble de la gomme.

Massee a signalé la production du mucilage de prunier par le *Dematium pullulans*. Il n'était pas impossible que les races que j'ai découvertes dans les gommes du pêcher et de l'amandier jouissent des mêmes propriétés, je me suis donc mis à rechercher le mucilage qu'a produit la race retirée du pêcher sur un milieu de saccharose. Le mucilage a fourni une gomme qui était soluble dans les milieux liquides, se transformait facilement en une gomme insoluble, se dissolvait dans les acides étendus et restait insoluble dans les alcalis étendus. La gomme ne s'hydrolysait pas par ébullition avec l'acide sulfurique à 5 $^0/_0$, mais elle se laissait transformer par l'acide concentré ou un mélange d'arabinose et de galactose. La gomme a donc été une pararabine.

L'acide chlorhydrique étendu et chaud a été employé pour extraire le mucilage des cultures de *Dematium* en milieu solide, mais il a dissous non seulement la pararabine, mais aussi un hydrate de carbone provenant de l'acide nucléique de la moisissure. Cette substance a été facilement hydrolysée en un mélange de glucose et de galactose. On ne pouvait la considérer comme une partie composante du mucilage puisqu'elle faisait défaut dans les cultures liquides filtrées. Etant donné qu'il n'y a de pararabine, ni dans la gomme de l'amandier, ni dans celle du pêcher, il en ressort que le *Dematium* ne prend aucune part à la formation de ces gommes.

Dans ces 2 fruits, de même que dans le cedrelle rouge, j'ai trouvé un organisme — *Bacterium persicæ* — qui produisait une gomme. Celle-ci donnait par hydrolyse un mélange d'arabinose et de galactose, où ce dernier dominait. C'était plutôt une gomme insoluble, mais une fois dissoute dans les acides, elle ne se laissait plus facilement précipiter par l'alcool. J'ai pensé que ceci pouvait me fournir un moyen de reconnaître si la bactérie a contribué ou non à la production des gommes sur les arbres où sa présence a été constatée. La gomme de l'amandier a été traitée avec de l'eau qui a enlevé l'arabine. Le résidu insoluble, mais gonflé par l'eau, a été dissous en autoclave. La solution gommeuse a été acidifiée avec l'acide chlorhydrique et traitée avec l'alcool. La liqueur filtrée et séparée de l'acide métarabique qui s'est déposé a été neutralisée par la soude hydratée et une petite quantité de gomme s'est précipitée. Celle-ci a été solubilisée en autoclave et soumise à l'examen. Elle a donné les mêmes réactions que la gomme du *Bacterium persicae*, ce qui démontre que cet organisme a bien eu sa part dans la formation de la gomme exsudée par l'amandier et probablement aussi par le pêcher et le cedrelle.

Les acides que la bactérie a formés aux dépens du saccharose étaient l'acide lactique et l'acide buty-

rique ; il y avait aussi des traces d'acide succinique, formique et acétique. L'alcool éthylique et l'acide carbonique ont été également produits. Les seuls agents précipitants qui pussent être utilisés avec succès pour la recherche des gommes étaient l'acétate basique ou neutre de plomb, de l'eau de baryte, du lait de chaux et de l'alcool.

Nous avons déjà vu que dans tous les cas où le *Dematium pullulans* rend un liquide visqueux, la viscosité tient à la présence de la pararabine. Ce membre du groupe arabine se rencontre dans la nature mélangé à l'arabine dans les produits exsudés par une espèce de *Sterculia*. En vue de découvrir la bactérie-productrice de la pararabine, j'ai examiné l'exsudation gommeuse de *Sterculia diversifolia* et j'y ai trouvé la bactérie de l'arabine, le *Bacterium acaciae* — ce qui rendait compte de la présence de l'arabine dans la gomme. Associée à celle-ci, il y avait une autre bactérie qui produisait une gomme à la surface ou à l'intérieur des milieux composés de saccharose, dextrose, lévulose, galactose, mannite ou glycérine. Trois races de bactéries ont été obtenues, elles différaient peu par leurs caractères de culture et par leurs températures optima. Les gommes auxquelles elles ont donné naissance différaient aussi par quelques-unes de leurs propriétés chimiques, mais elles avaient toutes la propriété de précipiter sous l'action de l'alcool, de l'eau de baryte, de l'acétate de plomb basique et du chlorure ferrique. Le sulfate de cuivre additionné de potasse donne un composé bleu qui coagulait à chaud l'arabine et quelques autres gommes.

La gomme a été retirée du mucilage produit sur un milieu composé de saccharose, de jus de pommes de terre et d'agar, de même que du mucilage produit sur un milieu liquide, composé de saccharose et d'asparagine. Par dessiccation, maintenue par exemple à 100°, la gomme a été convertie en une modification insoluble, mais qui se gonflait par l'eau. Elle se dissolvait facilement dans les acides étendus, en même temps que l'hydrate de carbone gonflé se contractait, mais elle ne se dissolvait pas dans les alcalis dilués. La gomme n'était pas attaquée par une solution à 5 °/₀ d'acide sulfurique, mais elle se transformait en un mélange d'arabinose et de galactose quand on lui faisait subir successivement un traitement à l'acide concentré et étendu. Le produit bactérien a donc été de la même solubilité, a apposé la même résistance à l'hydrolyse et a donné les mêmes produits d'hydrolyse que de la pararabine, nous en concluons qu'il était indubitablement une pararabine. La gomme de *Streculia* est produite par le *Bacterium acaciae* et par un autre microorganisme que j'ai appelé *Bacterium pararabinum*. De même que les bactéries productrices de l'arabine et de la métarabine, le *Bacterium pararabinum* ne secrète pas d'invertine et peut par cela être distingué des autres bactéries affectées à la production des mucilages. Les acides formés à partir du saccharose étaient les acides succinique, laurique, butyrique, acétique et formique. Le rapport des acides volatils aux acides non volatils était en chiffres ronds 1/10, il y avait aussi production d'alcool et d'acide carbonique.

J'ai donc montré pour terminer la première partie de cette communication que les bactéries habitant les tissus des arbres à gomme peuvent former l'arabine, la métarabine, la pararabine et d'autres gommes. Il en résulte que les gommes naturelles de ces arbres sont produites par les mêmes bactéries et il est bien possible que toutes les gommes du groupe de l'arabine tirent leur origine de l'activité bactérienne L'arbre est, comme nous l'avons vu, un laboratoire où certaines parties composantes de la sève sont transformées par les bactéries en gommes qui tantôt s'échappent par les fentes et les piqûres d'insectes, tantôt sont portées par la sève jusque dans les fruits. Bien que je n'aie pas examiné toutes les espèces d'arbres qui exsudent des mucilages et que je n'aie pas étudié les arbres des autres climats, je pense que mes recherches m'autorisent à en conclure que les gommes naturelles sont bien d'origine bactérienne et ne peuvent aucunement être rattachées à l'activité des plantes supérieures et que les différences entre les gommes proviennent des différences entre les bactéries qui ont participé à leur production.

Les différences d'ordre physique qu'on observe dans les gommes d'un même groupe, telles que les variétés des gommes arabiques, etc., doivent probablement être attribuées aux différences de température et à la nature variée des sèves. On sait que ces gommes varient avec la saison au point de vue optique. les variations de raison imprimant indubitablement un changement à l'activité bactérienne dans une direction ou dans l'autre.

Tous les arbres ne produisent pas de gommes, mais on peut déterminer à volonté l'exsudation de tout arbre en l'infectant d'une culture pure de bactéries ou de sève fraîche provenant d'une plante contaminée. De même, toutes les branches d'un même arbre ne sont pas au même titre gommeuses, une infection artificielle pourrait dans des cas semblables activer la production de la gomme.

Deuxième Partie (1)

On se souvient que les gommes arabine et métarabine furent d'abord obtenues dans le laboratoire en cultivant le *Bacterium acaciæ* et le *Bacterium metabarinum* dans un milieu contenant du saccharose, du suc de pommes de terre, du tanin et de l'agar. Le bouillon de culture, tel qu'il fut préparé d'abord, fut excellent pour la production de gommes visqueuses, malheureusement, il devint ensuite inégal comme action, et on ne put expliquer cela que par des différences dans la composition du suc de pommes de terre, qu'on avait extrait à diverses époques de lots variés de ce tubercule. Des recherches ultérieures permirent de constater que la raison de ces insuccès provenait du fait que les bactéries perdaient rapidement la propriété de produire des matières gluantes provenant du saccharose. Il semblait aussi qu'il y avait un constituant du suc de pommes de terre, peut-être bien le saccharose, qui empêchait la production de ce produit secondaire. Comme le bouillon au suc de pommes de terre paraissait si défavorable, on fit de nombreuses expériences dans le but de trouver un milieu plus favorable à la forma-

(1) *Journal of the Society of Chemical Industry*, XXIII, p. 972.

tion de la matière gommeuse par la bactérie. Ceci entraîna à des recherches sur la nutrition de cet organisme et incidemment à l'étude d'un certain nombre d'autres questions.

En faisant les expériences sur les différents aliments, on mesura les résultats obtenus par le poids de matières gommeuses obtenues. On obtint la matière gommeuse sur la surface de portions de bouillon de culture d'agar de 20 centimètres cubes qu'on avait laissés se solidifier dans des capsules ordinaires de Petri. Le produit employé pour ensemencer les capsules fut préparé en cultivant la bactérie dans un milieu saccharose-pommes de terre-agar (sans tanin) à 30° pendant de 24 à 48 heures. A cette température, les bactéries se développèrent bien et étaient pratiquement sans matière gommeuse. Après un certain temps d'incubation, les matières gommeuses furent enlevées aussi complètement que possible et immédiatement pesées. Les essais faits simultanément et ayant subi la même incubation, concordaient généralement, mais quand on les faisait à des moments différents et peut-être dans des conditions qui n'étaient pas pareilles, ils ne concordaient pas toujours. Le rendement de matière gommeuse semblait dépendre surtout de la vitalité de la bactérie au moment de l'ensemencement. La plus grande quantité de matière gommeuse, c'est-à-dire 25 $^0/_0$ (5 grammes pour 20 centimètres cubes de bouillon), fut obtenue dans le milieu le plus favorable, alors que la bactérie avait été cultivée pendant quelques semaines à intervalles rapprochés, tels que tous les deux ou trois jours. Quand on laissait reposer la bactérie pendant un peu de temps, par exemple un mois, les quantités de matières gommeuse étaient beaucoup moindres ; et quand on les avait cultivées dans des milieux exempts de sucre pendant quelques mois, elles perdaient leur propriété de donner de la gomme.

On fit une série d'expériences préliminaires, dans lesquelles on ne fit pas de pesées, qui montrèrent qu'on pouvait obtenir une certaine quantité de matière gommeuse dans un milieu agar contenant de la levulose, de l'asparagine, du citrate de potasse et du tanin. D'autres expériences furent faites dans le but de découvrir la quantité maxima fournie par ces aliments, etc., et l'effet comparatif d'autres aliments.

La bactérie se développa rapidement dans le lévulose, le rendement maximum étant obtenu avec 2 $^0/_0$ de sucre. Le rendement diminua graduellement jusqu'à ce que, avec 10 $^0/_0$, il tombât au 4/10 du maximum. En ce qui concerne les autres aliments carbonés, on trouva que le saccharose donnait des résultats aussi bons que la levulose quand l'organisme avait été acclimaté à ce sucre particulier. La glycérine, la mannite, le maltose n'étaient pas aussi satisfaisants alors que la dextrine, le galactose, le lactose et le raffinose ne valaient rien du tout. Le plus curieux, c'est qu'alors que le levulose produit le maximum, le sucre interverti ne produit rien du tout. Des expériences faites avec un mélange de lévulose et de dextrose, ont montré que le rendement diminue avec l'augmentation de dextrose. Il résulte de là que non seulement le dextrose ne sert pas à la bactérie pour former la matière gluante, mais encore elle l'empêche d'utiliser le lévulose. On remarqua même que le dextrose empêche la formation de la gomme avec le maltose. Le galactose agit de la même façon que la dextrose dans ces deux cas.

Ces expériences sur des sucres ont un rapport direct avec une certaine hypothèse regardant la gomme comme venant de la cellulose. Les botanistes semblent s'être mis d'accord pour faire dériver plus ou moins directement la gomme de la cellulose, probablement parce qu'on en a trouvé dans les cellules de certains arbres et qui avait été produite par le gonflement, puis par la déliquescence du tissu cellulaire. Il est probable que la destruction du tissu du bois avait été produite par l'action de moisissures microscopiques et que la gomme avait coulé dans la cavité exactement de la même manière qu'elle coule dans la cavité du fruit de l'amande et de la pêche. On trouve quelquefois enfoui dans la gomme du tissu cellulaire, comme dans la gomme adragante, mais, à mon avis, au lieu d'indiquer une origine cellulaire pour la gomme, cela indique plutôt la présence d'insectes dans le bois aux environs de l'endroit par où la gomme a exsudé. J'ai démontré que la gomme est d'origine bactériforme, sa production directe de la cellulose est donc hors de question. Les résultats avec les sucres ont montré que le dextrose, produit hydrolytique de la cellulose, ne peut pas servir à la production de la gomme. Et si nous employons ce mot dans un sens plus général, comprenant les hémicelluloses, les pectines et autres celluloses, nous savons que le dextrose ou le galactose, qui accompagnent généralement les produits saccharifères de l'hydrolyse, empêcheraient la formation de la gomme. L'expérience démontre que la gomme est formée de la levulose ou de la maltose par une bactérie.

Quand des quantités variables d'asparagine se trouvent dans le milieu où se forme la matière gommeuse, on remarque que le rendement maximum est obtenu quand il y en avait 0,1 $^0/_0$, de plus fortes quantités n'agissent ni dans un sens ni dans l'autre sur l'activité de l'organisme. Quand on compare la peptone, l'urée, l'asparagine avec divers sucres, etc., c'est l'asparagine qui donne évidemment les meilleurs résultats. A l'exception du lévulose, qui lui fournit le même poids de matières gommeuses, les rendements fournis par les capsules contenant l'urée, dont l'azote était équivalent à celui des capsules d'asparagine, allait, des deux tiers dans le cas du saccharose à trois cinquièmes dans celui de la mannite. Pratiquement, la peptone ne donne pas de matière gluante.

En faisant des essais avec divers sels alcalins, on s'aperçut que les radicaux acides se classaient en quatre groupes ; (1) ils accéléraient, (2) étaient indifférents, (3) diminuaient, (4) ou empêchaient, la production de matières gommeuse. Dans le premier groupe, se rangent les succinates et les citrates ; dans le second, se trouvent les tartrates et peut-être les chlorures ; dans le troisième, on trouve les sulfates, phosphates, oxalates ; dans le quatrième, les acétates, lactates et formiates Après recherche, on trouva que la quantité maxima de (1) à employer est 0,1 $^0/_0$. Des deux sels (1), s'il y en a un qui est un peu meilleur, c'est le citrate. Etant donné que la bactérie vit dans les milieux d'acides succinique, acétique, formique et lactique, il est curieux de remarquer que le premier accélère alors que les autres empêchent la production. On a une tendance à considérer les sous-produits de la bactérie et des cultures, soit comme des retardateurs ou des annihilateurs ; mais l'acide succinique ne paraît pas devoir être classé sous une de ces dénominations. En ce qui concerne les cultures, les succinates accélèrent incontestablement la fermentation, mais peut-être pas plus que les phosphates

Les recherches sur l'action du tanin furent intéressantes. La meilleure quantité à employer est 0,1 %, mais on a pu aller jusqu'à 0,3 %. Si on dépasse cette quantité, on détruit la cohésion de l'agar pendant la stérilisation. Tous les tanins ne paraissent pas avoir la même action pour la production de matière gommeuse, étant donné que des produits nouveaux, frais, ne furent pas aussi actifs que l'ancien échantillon. Dans le but d'étudier l'action de divers tanins connus, sur le bouillon, je priai MM. Harrington Bros de m'en donner de nombreux spécimens. La bactérie permit de les séparer en deux classes, la première qui augmente le rendement, comprend le tanin sumac employé par les teinturiers, la seconde qui reste inactive ou diminue le rendement, comprend le tanin de la noix de galle aussi bien sous les formes pures que celles employées par les fabricants de tissus imprimés. L'addition de glycérine au bouillon et une période d'incubation plus longue arrête l'action retardatrice des tanins de la seconde série. Etant donné que le *Bactérium acaciæ* permet de différencier certains tanins, il est probable qu'on pouvait en faire la base d'une méthode pour caractériser ces substances. En ce qui concerne l'action du tanin dans le bouillon, je crois qu'en rendant la gelée d'agar légèrement contractible, il permet à la bactérie de se nourrir avec les aliments en solution — c'est-à-dire que la bactérie peut trouver plus facilement l'eau nécessaire à la formation de la matière gommeuse (qui contient 97 % d'eau) quand il y a du tanin présent que quand il n'y en a pas.

La meilleure température pour la formation de la matière gommeuse est aux environs de 17°. La matière visqueuse diminue quand la température augmente. A 22°, il ne se forme que les deux tiers du maximum et à 30°, un quart.

D'après les expériences que nous venons de résumer brièvement, le meilleur milieu pour la formation de la matière gommeuse dans un laboratoire, est la suivante : lévulose, 2 ; glycérine, 1 ; asparagine, 0,1 ; tanin (de préférence du sumac), 0,1 ; citrate de potasse, 0,1 ; agar, 2 grammes et eau ordinaire, 100 centimètres cubes. Ceci est non seulement un excellent milieu pour permettre au *Bactérium acaciæ* de fournir sa matière visqueuse ; mais c'est également un moyen de caractériser d'autres bactéries à gomme qui ne produisent pas de matière gluante dans ce milieu.

Comme il se pourrait que la production de la gomme sur les arbres fruitiers fut arrêtée par l'emploi d'engrais salins, on fit des expériences avec divers sels qui furent ajoutés au bouillon le plus favorable. Ceux ci firent voir qu'il y avait peu d'espoir d'arrêter le flux gommeux avec des sels, si ce n'est peut-être avec le nitrate de potasse. Dans un bouillon préparé ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, mais sans glycérine, on obtint 20 grammes de matière gluante pour 100 centimètres cubes d'agar. L'addition de 0,2 % de nitrate de potasse abaissa le rendement à 8 grammes, en outre, de plus grandes quantités de nitrate de potasse n'agissaient pas davantage. La même diminution dans le rendement était obtenue avec 0,6 gr. % de chlorure de sodium, alors que la quantité double arrêtait complètement le développement de la bactérie.

Dans mon travail concernant la formation de la gomme dans les plantes et la relation qui existe entre cette gomme et une certaine bactérie, je me suis toujours efforcé de reproduire, dans le laboratoire, le produit bactériel en question. Je ne fus pas toujours à même de réussir, mais, dans le cas présent, la production, dans le laboratoire, d'arabine et de métarabine au moyen du *Bactérium acaciæ* et du *Bactérium métarabinum*, tous deux isolés du tissu des arbres, était une preuve en plus évidente que la bactérie produisait ces gommes que si on avait reproduit ces gommes sur l'arbre après avoir infecté la plante avec la bactérie. En effet, nous n'aurions pas été certain que les arbres qui auraient fourni de la gomme, n'auraient pas été infectés de la bactérie auparavant ou par d'autres organismes.

Toutefois, une expérience d'inoculation fut faite mais dans le but de voir si la bactérie provenant d'un arbre du genre *acaciæ* pourrait produire un flux gommeux dans un *rosaceæ*. Des pêchers, après avoir été inoculés avec du *Bactérium acaciæ*, donnèrent un flux gommeux, mais cette gomme était de la métarabine. Ce résultat était plutôt curieux. Il était absolument inattendu que l'arbre, après avoir été inoculé avec la bactérie de l'arabine soluble, donna de la métarabine insoluble. Quelque lumière fut toutefois jetée sur ce fait par l'examen bactériologique de la plante infectée. Dans les tissus, je trouvai le *Bactérium acaciæ*, le *Bactérium metarabinum* et d'autres formes intermédiaires entre ces deux organismes. Le pêcher transformait rapidement le *Bactérium acaciæ* en *Bactérium metarabinum*, action que j'ai déjà montrée comme impossible à exécuter dans le laboratoire. Il est donc évident que la plante infectée est capable de modifier la faculté gommeuse de la bactérie et cela d'une façon si profonde que sa nouvelle manière d'agir est acquise d'une manière permanente pratiquement. Dans le cas du *Bactérium metarabinum* extrait de l'*Acacia penninervis*, on maintint la formation de la métarabine pendant deux ans, l'organisme ayant été cultivé au laboratoire pendant ce temps-là. L'influence de la plante inoculée sur la bactérie explique comment les gommes de certaines espèces d'arbres sont d'un caractère si constant. En effet, celle des arbres fruitiers (*Rosaceæ*) est toujours, pratiquement, la cérasine insoluble (métarabine) et celle de certains *Acaciæ*, toujours l'arabine soluble.

Pendant mes recherches, j'avais en vue de produire la gomme industriellement, soit sur des liquides résiduels de la fabrication de l'amidon de pommes de terre, soit des mélasses, mais maintenant, il paraît peu probable qu'on puisse en obtenir de ces substances. La gomme ne se forme pas facilement dans des milieux fluides et le milieu agar paraît nécessaire pour la production en grande quantité de la matière gommeuse. Les mélasses agissent comme un aliment pour la bactérie et il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres aliments. Toutefois, elles ne donnent pas le rendement maximum de matière gommeuse, probablement à cause d'un excès de matières salées. En comptant, d'une manière grossière, un bouillon contenant 20 parties d'agar, 20 parties de saccharose, 10 de glycérine, 1 de tanin, 1 d'asparagine et 1 de citrate de potasse, fournira 250 parties de matières gluantes contenant 7,5 p. de matières sèches visqueuses ou mettons 6 parties de gomme. Le prix de revient de cette petite quantité de gomme dépasserait sa valeur. Nous devons donc nous borner, pour le moment, à ensemencer les arbres pour leur faire produire la gomme et aussi à développer la production en inoculant les espèces convenables.

Nous avons fait une note, M. Thos. Steel et moi (*Journ. of the Soc. of chemical industry*, **1902**, XXI,

p. 1381), sur la gomme-levan qui se forme dans les solutions de saccharose, tel que le jus de canne à sucre, par l'action biochimique du *Bacillus levaniformans*. Cet organisme est un bacille relativement grand, en forme de spore, mesurant de 2 à 3 μ de longueur. Je l'ai fréquemment trouvé dans les tissus des plantes dans mes recherches sur les gommes végétales, et il est sans conteste largement distribué dans le règne végétal. Dans un extrait doux gommeux d'un arbre, *Eucalyptus Stuartiana*, j'ai obtenu le *Bactérium eucalypti*, une petite bactérie non sporadique de 1 μ de longueur qui se développait dans des solutions contenant la peptone, le saccharose et des sels, produisant la forte opalescence si caractéristique de la gomme-levan. Il ramenait le saccharose à des sucres réducteurs. La gomme et les sucres réducteurs se produisaient tous deux en mêmes proportions et avec la même vitesse comme dans le cas du *Bactérium levaniformans*, de telle sorte que la table donnant la composition du bouillon de culture saccharifère pendant la culture d'une des bactéries était également applicable à l'autre. On obtint pratiquement les mêmes acides et les mêmes produits secondaires. Il faut faire exception pour l'acide butyrique qu'on ne trouva pas. Mais il est probable que si l'on s'était servi d'un ancien bouillon, ce qui était le cas du *Bactérium levaniformans*, on aurait trouvé cet acide. A noter, en outre, que les acides dans les bouillons de culture contenant de la craie provenaient des sucres réducteurs et non de saccharose. L'activité de l'organisme fut essayé sur le saccharose, mais la gomme se formait naturellement du raffinose, contenue dans la moelle de l'eucalyptus, avec laquelle la gomme était mélangée.

J'ai trouvé fréquemment, dans les tissus végétaux, une bactérie à gomme et bien que je n'ai pas encore trouvé de gomme naturelle donnée par lui, néanmoins il y a toute sorte de chances pour qu'elle existe. Elle fut d'abord obtenue de la canne à sucre, puis dans la gomme-résine de l'*Araucaria Cunninghamii*, pin de Macton Bay. Cette bactérie n'a probablement rien à faire avec la production de gomme de cet arbre, cette dernière étant, sans aucun doute. de l'arabine.

L'organisme produisait facilement de la matière gluante dans le milieu tanin-lévulose déjà décrit et cette matière gluante fournit une gomme qui devint insoluble dans l'eau après avoir été coagulée par l'alcool. Cette propriété se modifie à la longue, car la bactérie ayant été cultivée dans le laboratoire pendant deux ans, la gomme ne se transforma plus en une forme insoluble quand on la déshydrata par l'alcool. Le mucilage gommeux faisait bien adhérer le papier sur le verre et aux essais on trouva les réactions suivantes : les acétates de plomb basiques et ammoniacaux des masses caillebotées; le chlorure ferrique produisait un caillot brunâtre; l'hydrate de baryte épaississait le mucilage; le réactif de Schweitzer produisait une boue gélatineuse ; une solution d'iode diluée donnait une teinte rougeâtre ; la liqueur de Fehling ne produisait aucune réaction ; le sulfate de cuivre, additionné ensuite de potasse caustique, donne un précipité bleu qui, à l'ébullition, se coagule en une masse caillebotée. Les autres réactifs des gommes n'agissent pas.

On transforme facilement cette gomme par hydrolyse en galactose au moyen d'acide à 5 $^0/_0$. C'est donc une galactane. Dans le bouillon de saccharose, le sucre n'est pas interverti, et en outre de la gomme, il se produisit de l'alcool éthylique, de l'anhydride carbonique et les acides laurique, palmitique, succinique, acétique et formique.

Dans la maladie de la canne à sucre, connue sous le nom de « gummosis » ou gommage de la canne à sucre, les plantes deviennent chétives et même meurent par suite de l'engorgement des grands vaisseaux du système vasculaire par une gomme jaune ou matière gluante. Des cannes très infectées laissent pas couler des exsudations au bout des paquets quand les cannes sont coupées transversalement. Cobb a appelé cette gomme vasculine et a vu une bactérie dans la gomme fraîche. Ses expériences, dans les champs de cannes infectés par la gomme, ne sont pas concluantes.

De la gomme qui coulait des fibres vasculaires coupées d'une des extrémités d'une canne malade, j'ai isolé une bactérie à qui j'ai donné le nom désigné par Cobb, *Bactérium vascularum*. Elle se développa lentement sur du glucose gélatine ordinaire, qu'elle liquéfia lentement à l'état de colonies hémisphériques de matières gluantes. Une bonne quantité de la gomme fut ensemencée dans un milieu agar-jus de cannes et des portions furent essayées après vérifications au moyen des réactifs habituels. On obtint des précipités avec les acétates de plomb neutres, basiques et ammoniacaux, les hydrates de baryum et calcium, le sulfate de cuivre et le perchlorure de fer. L'alcool donne un coagulum précipité gluant volumineux. La gomme naturelle, recueillie des cannes coupées, fut essayée en même temps que le produit bactériel et on trouva que les réactions étaient identiques. La gomme bactérielle, telle qu'elle fut obtenue dans un milieu artificiel, ressemble comme aspect, au produit naturel. Ceci diffère de ce qu'on a constaté pour les gommes examinées jusqu'ici, mais s'explique par ce fait que la gomme de la canne à sucre, bien qu'appelée vulgairement « gomme », est, en réalité, une matière gluante.

M. Thos Steel ayant déjà beaucoup travaillé sur la gomme naturelle, je lui ai abandonné la publication du travail sur sa nature chimique.

On fit un certain nombre d'expériences avec divers aliments pour essayer leur influence sur la production de la matière visqueuse. Le produit ne fut pas pesé, comme dans le cas des boues d'arabine, mais on estima la quantité produite à la vue, comme elle apparaissait à la surface des bouillons d'agar. Cette méthode est évidemment inférieure à celle de la pesée, mais comme il s'en produisait moins que dans le cas de l'arabine, l'appréciation visuelle parut suffisante à l'époque. La bactérie se développa bien quand elle était en présence du peptone, à la dose de 0,1 à 0,5 $^0/_0$. Le lévulose, le saccharose et, à un degré moindre, le dextrose étaient les seuls hydrates de carbone qui favorisaient la production de la matière gluante. Quand le carbone était fourni par la glycérine, l'amidon, la dextrine, le maltose ou le lactose, il ne se formait rien. En ce qui concerne les sels, le phosphate de potasse favorise plutôt le développement. Tous les autres sels avaient une action indécise, à l'exception du sel ordinaire qui empêchait le développement de la bactérie. Comme le chlorure de sodium est le seul sel qui agissait comme un annihilateur, il est possible qu'on puisse s'en servir pour arrêter cette maladie, étant donné surtout que les plantes vivaces de cannes à sucre peuvent pousser dans un sol contenant n'importe quelle matière

à une dose inférieure à 1 %. Mais ce qui est préférable aux préservatifs, c'est de cultiver une espèce de canne à sucre qui soit réfractaire à la maladie. En ce qui concerne la réaction du milieu, on trouva qu'une légère réaction acide, correspondant à 0,1 % d'acide tartrique, donnait les meilleurs résultats. Ceci explique, sans doute, pourquoi on trouve la bactérie dans les jus légèrement acides des grands vaisseaux des faisceaux vasculaires et non dans les tissus cellulaires relativement fortement acides dont le suc a une acidité équivalente à de 0,2 à 0,3 % d'acide tartrique. La température la plus favorable est de 30°. Il ne se forme pas de matière gluante à 37°. La production de la gomme à plus basse température explique pourquoi la maladie augmente en hiver. Comme la bactérie ne sécrète aucune inversine, elle ne peut pas produire directement une dégradation de la canne à sucre.

Associé avec une moisissure, on trouve une bactérie dans le phénomène que j'ai appelé « red-string » de la canne à sucre. La bactérie produit une vase incolore dans la saccharose et la levulose, mais la moisissure en se développant dans cette vase produit une couleur rouge qui se diffuse dans tout le produit bactériel. Cette vase rouge remplit les grands vaisseaux des cordons vasculaires, produisant un effet pareil à celui qu'on trouve dans le gummosis. Toutefois, l'effet produit est partiel et on ne paraît pas avoir obtenu un gummosis complet. La gomme fut obtenue de la vase gluante par la méthode employée pour obtenir l'arabine bactérielle et on observa qu'elle se comportait, vis-à-vis des réactifs, de la même manière que l'arabine. En l'hydrolysant, on obtint seulement du galactose, de sorte qu'on peut la désigner comme étant une pseudarabine. J'ai obtenu la même gomme d'une espèce jaune de la bactérie isolée du coing.

Tous ces cas de la production des gommes végétales par une bactérie sont suffisants pour montrer que *toutes* les gommes exsudées ont, suivant toute probabilité, une origine bactériforme. J'irai même plus loin, je dirai, jusqu'à preuve du contraire, que toutes les gommes végétales et même tous les mucilages sont produits par des bactéries.

DISCUSSION

M. *Thos. Steel* trouve très intéressant les faits concernant l'action différente sur le *Bactérium acaciæ* des tanins de sources différentes, surtout étant donnés les divers articles parus récemment sur le tanin. Les acides employés étaient-ils à l'état libre ou à l'état de sels ?

Dr *G. Harker* demande jusqu'à quel point fut poussée la partie quantitative. A-t-on établi le rapport entre la gomme formée et la quantité de sucre disparue ? Quels essais a-t-on faits pour pouvoir s'assurer que la gomme était pareille dans tous les cas ?

Dr *Greig. Smith* répond à M. Steel que les acides étaient généralement à l'état de sels de potasse, mais comme les cultures et les milieux étaient toujours un peu acides, il y avait toujours un peu d'acide libre. Il répond au Dr Harker qu'il n'a pas comparé la gomme produite au sucre disparu et aucun essai ne fut fait pour voir si la gomme était la même dans tous les cas. Il était possible que la constitution de la molécule complexe de la gomme varia suivant le sucre employé, mais comme les caractéristiques de la culture de l'organisme étaient constantes avec un sucre déterminé, il était probable que la gomme était la même pour le sel employé. Une différence notable dans la constitution chimique, ainsi qu'elle ressort d'une différence dans la solubilité de la gomme, modifierait le caractère des colonies de bactéries. Ceci avait été remarqué avec un certain organisme donnant de la gomme, le *Bactérium Atherstonei*, qui modifia ses caractéristiques culturables dans le laboratoire, et montrant la transition d'une gomme insoluble à une soluble.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 décembre 1905. — M. le Président annonce à l'Académie que en raison des fêtes de Noël, la séance du lundi 25 décembre sera remise au mardi 26 décembre.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que le tome CXL des *Comptes rendus* janvier-juin 1905, est en distribution au secrétariat.

— Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius. Note de M. Henri Moissan.

L'or distille avec facilité au four électrique ; son point d'ébullition est supérieur à celui du cuivre et inférieur au point d'ébullition de la chaux. Par condensation sur un tube froid, sa vapeur produit de l'or filiforme et des petits cristaux microscopiques. Les propriétés de cet or sont les mêmes que celle de l'or en poudre.

Dans les alliages d'or et de cuivre, dans les alliages d'or et d'étain, le cuivre et l'étain distillent avant l'or. De plus, en distillant un alliage d'or et d'étain, on obtient, par voie sèche, le pourpre de Cassius. Cette préparation est générale et permet d'obtenir du pourpre avec différents oxydes tels que la silice, la zircone, la magnésie, la chaux et l'alumine.

— Les syénites néphéliniques des îles de Los (Guinée française). Note de M. A. Lacroix.

Nous donnons ici les analyses, faites par Pisani, correspondant à la syénite à augite et barkévicite de Cassa (*a*), à la syénite à œgyrine de Ruma (*b*) et enfin à un filon aphanitique de Cassa (*c*).

	a	*b*	*c*
SiO^2	51,95	56.10	55,55
TiO^2	1,60	0,21	0,26
ZrO^2	—	0,31	—
Al^2O^3	20,10	21,80	23,70
Fe^2O^3	0,51	2,26	2,27
FeO	1,98	0,87	1,73
MnO	—	0,58	0,66
MgO	1,20	0,83	0,93
CaO	2,66	0,88	0 86
Na^2O	5,58	9.85	8,35
K^2O	7,60	4,35	3,95
Cl	0,15	0,45	—
Perte au feu	2,52	1,66	2,64
	100,16	100,15	100,87

— L'accoutumance des abeilles et la couleur des fleurs. Note de M Gaston Bonnier.

En résumé, l'accoutumance des abeilles à un travail déterminé d'avance intervient comme un facteur important dans toutes les observations faites sur les relations entre les fleurs et ces insectes mellifères.

Les quelques expériences citées dans cette note, en tenant compte de cette accoutumance et aussi de la division du travail chez les abeilles, confirment ce fait général que la couleur des fleurs n'exerce pas une attraction sensible sur les butineuses

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Deux volumes et un Atlas de *Documents scientifiques de la Mission Foureau Lamy*, par F. Foureau, chef de la Mission.

— Observations spectroscopiques faites pendant l'éclipse totale du 30 août 1905. Note de M. P. Salet.

— Sur la nouvelle comète Giacobini. Note de M. Giacobini.

— Sur la convergence des fractions continues régulières de la fonction F (h, 1, h' u) et de ses dégérescences. Note de M. H. Padé.

— Sur le problème du mouvement d'un ellipsoïde fluide homogène dont toutes les parties s'attirent suivant la loi de Newton. Note de M. W. Hekloff.

— Théorie de l'onde solitaire qui se propage le long d'un tube élastique horizontal. Note de M. Boulanger.

— Evaluation du pouvoir grossissant des objectifs microscopiques. Note de M L. Malassez.

— Sur la coexistence du paramagnétisme et du diamagnétisme dans un même cristal. Note de M. Georges Meslin.

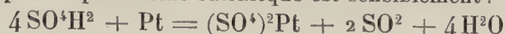
— Action d'un champ magnétique sur les rayons de Goldstein (Kanalstrahlen). Note de M. Henri Pellat.

— Disposition nouvelle permettant d'obtenir une image monochromatique des sources lumineuses. Note de M. Albert Nodon.

— Sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique. Note de M. Marcel Delépine.

L'acide sulfurique dissout le platine. L'influence de la température est considérable. L'addition de sulfate de potassium à l'acide (50 grammes SO^4H^2 et 10 grammes SO^4K^2) active la dissolution. L'acide azotique ajouté à l'acide ou à l'acide contenant du sulfate potassique ne change pas la vitesse de l'attaque. La sulfate d'ammonium exerce une action retardatrice signalée par Scheurer-Kestner.

La réaction d'attaque du platine par l'acide sulfurique est sensiblement :



$$4\,SO^4H^2 + Pt = (SO^4)^2Pt + 2\,SO^2 + 4\,H^2O$$

Il se fait un sel *platinique* facile à reconnaître par addition de chlorure de potassium aux solutions sulfuriques préalablement étendues d'un volume d'eau ; la liqueur laisse déposer exclusivement des

octaèdres et se décolore presque complètement. D'après les dosages d'acide sulfureux, il paraît cependant se dissoudre un peu plus de platine $\left(\frac{1}{21}\right)$ que ne l'indique l'équation.

— Sur deux iodomercurates de lithine. Note de M. A Duboin.

Une solution d'iodomercurate de lithium faite à chaud donne par refroidissement de fines aiguilles répondant à la formule $2LiI, HgI^2, 8 H^2O$. Si l'on abaisse la température jusqu'à 8° il se forme de nouveaux cristaux auxquels l'analyse attribue la formule $2LiI, HgI^2, H^2O$.

— Sur un nouveau composé, le fluorure de brome $BrFl^3$. Note de M. Paul Lebeau.

Le fluor et le brome s'unissent directement en donnant un composé répondant à la formule $BrFl^3$. Ce trifluorure, dans lequel le brome peut être considéré comme trivalent, est un liquide incolore donnant par refroidissement un solide fusible vers 4°C. Ce corps est doué d'une activité chimique qui rappelle le fluor ; comme ce dernier corps il s'unit au silicium à froid avec une très vive incandescence et il réagit sur un très grand nombre de corps simples et composés.

— Recherches sur la formation des reflets métalliques à la surface des poteries. Note de M. L. Franchet.

— Sur les bromoborates de calcium. Note de M. L. Ouvrard.

Le bromure de calcium fondu avec de l'anhydride borique donne un bromoborate répondant à la formule $5B^2O^3\ 3CaO, CaBr^2$.

On obtient le même corps quand on ajoute au mélange précédent des quantités de chaux ne dépassant pas 0,5 mol. pour 1 molécule d'anhydride borique. Si l'on porte la proportion de chaux à une molécule, on obtient des octaèdres transparents agissant sur la lumière polarisée répondant à la formule $3Bo^2O^3\ 3CaO\ CaBr^2$. Si l'on augmente la quantité de chaux (2 molécules pour 1 molécule d'anhydride borique) on obtient des prismes ne contenant pas de brome et qui ne sont autres que le borate bibasique $Bo^2O^3\ 2CaO$.

Avec l'iode on n'a pas pu obtenir de dérivés boro-iodés.

— Sur les états limités de quelques sels chromique dissous. Note de M. Albert Colson.

Le sulfate vert normal $Cr^2(SO^4)^3$ qui résulte de l'action du gaz sulfureux à 0° sur l'acide chromique, renferme deux radicaux SO^4 dissimulés. Les dissolutions relativement stables à froid et dans l'obscurité, virent au bleu turquoise quand on les expose au soleil, surtout pendant l'été. Corrélativement, la densité de la solution augmente. Les mesures thermo-chimiques montrent qu'il y a un point d'arrêt dans la décomposition du sel vert par l'eau dissolvante, et l'arrêt est plus rapidement atteint par les solutions étendues, et qu'à ce point d'arrêt il ne reste plus qu'un seul radical SO^4 dissimulé ; la disparition de l'état dissimulé résulte d'un hydratation qui ne modifie pas nécessairement la proportion d'acide combiné.

Les acétates chromiques présentent aussi quelques particularités curieuses. L'acétate violet OCr^2A^4 reste violet dans l'obscurité, mais à la lumière, surtout en présence d'un excès d'acide, il verdit.

— Action du pentachlorure de phosphore sur le β-naphtol. Note de M. E. Berger.

L'action du pentachlorure de phosphore sur le β-naphtol au-dessous de 130° constitue une préparation très simple de l'oxyde de β naphtyle ; au-dessus de 135° elle fournit de la β-chloronaphtaline avec un rendement assez peu élevé, mais néanmoins avantageux en raison du bas prix du β-naphtol et de la facilité d'opérer sur une grande quantité de matière.

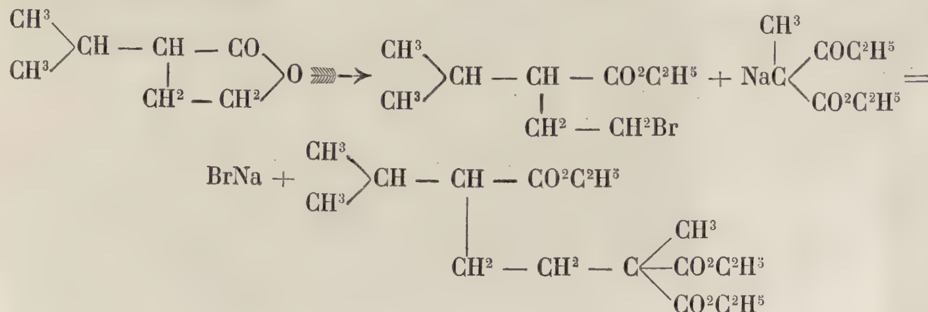
— Sur quelques dérivés de l'octohydrure d'anthracène et sur le perhydrure d'anthracène. Note de M. Marcel Godchot.

Hexahydroanthroneoxime — $C^{14}H^{16}$: Az — OH Ce corps se prépare par l'action d'hydroxylamine sur l'hexahydroanthrone en solution alcoolique. Il fond à 134°. Réduite par le sodium, cette oxime donne l'octohydroanthramine qui est une base liquide légèrement jaunâtre, distillant vers 182° sous 12 millimètres et absorbe facilement l'acide carbonique de l'air.

Le perhydrure d'anthracène déjà obtenu par Lucas peut se préparer au moyen de la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens en chauffant à 180° de l'octohydrure d'anthracène dans un courant d'hydrogène en présence du nickel. Il se produit dans ce cas deux carbures, l'un liquide bouillant à 140-150° sous 15 millimètres de pression semble être un dodécahydrure ; l'autre, cristallisé, est le perhydrure identique à celui obtenu par Lucas.

— Synthèse de l'acide dihydrocamphorique. Note de M. G. Blanc.

Pour préparer synthétiquement l'acide dihydrocamphorique on réduit d'abord l'acide isopropylsuccinique, on obtient un mélange d'α et β-isopropylbutyrolactone que l'on transforme en éthers γ bromés par le perchlorure de phosphore. On condense ces éthers avec le méthylmalonate d'éthyle sodé. Seul le dérivé α-isopropylé se condense tandis que le dérivé β perd simplement HBr pour donner un éther incomplet. On a finalement :



L'éther tricarbonique obtenu est saponifié par la potasse et l'acide qui en résulte fond à 158° en perdant de l'acide carbonique et en donnant l'acide α-méthyl-α-isopropyladipique.

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown \; \diagup \\
CH \\
CO^2H - CH - \quad - CH \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CO^2H} \\
CH^2 - \quad - CH^2
\end{array}
$$

Cet acide fond à 103°. Il présente toutes les propriétés de l'acide dihydrocamphorique sans lui être identique, car il est racémique, l'autre agissant sur la lumière polarisée.

— Sur l'acétylcyclohexanone. Note de M. Georges Leser.

Ce corps se prépare en condensant l'éther acétique avec la cyclohexanone au moyen du sodium. C'est un liquide d'odeur forte et pénétrante bouillant à 110°, 112° sur 18 millimètres.

$$D_0 = 1,0782 \qquad n_D = 1,51384$$

L'acétyl cyclo-hexanone donne un dérivé éthylé *f* distillant à 238-240° et qui ne possède plus les propriétés caractéristiques des β-dicétones.

— Modifications anatomiques et physiologiques provoquées dans certaines plantes tropicales par le changement de milieu. Note de M. D. Bois et Gallaud.

— Premiers essais sur l'influence de la lumière dans le développement des plantes vertes, sans gaz carbonique, en sol artificiel amidé. Note de M. Jules Lefevre.

— Les roches éruptives grenues de la Terre de Graham recueillies par l'expédition antarctique du Dr Charcot. Note de M. Ernest Gourdon.

— Exploration de l'Afrique Orientale. Note de M. Maurice de Rotschild.

— L'hématine cristallisée. Note de MM. Piettre et Vila.

L'hématine cristallisée s'obtient en traitant de l'oxyhémoglobine par un mélange d'alcool méthylique à 99 % et 3 % d'acide formique pur. De cette manière on extrait d'une part l'hématine ou pigment cristallisé du sang et de l'autre une matière albuminoïde, la globine. L'hématine ainsi préparée présente la composition et les propriétés de l'hématine obtenue par les différents procédés.

— Action modératrice de la catalase sur les oxydations produites par les extraits de tissus animaux. Note de M. F. Batelli et Mlle Stern.

— Sur quelques composés minéraux qui peuvent jouer le rôle de la diastase liquéfiante du malt. Note de M. J. Wolff.

De la fécule de pomme de terre traitée à froid par 50 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 1 ‰ renfermant 10 à 15 % d'acide sulfurique ou 6 à 7 % d'acide chlorhydrique semble n'avoir subi aucune modification. Cependant l'empois obtenu pour cette fécule ainsi traitée présente la propriété de se liquéfier instantanément vers 70° en présence d'une quantité minime d'une substance à caractère basique, telle que l'ammoniaque, les oxydes alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates phosphates de ces métaux. Ces empois sont légèrement acides et leur liquéfaction serait-elle due à la neutralisation de cette acidité ?

— Sur l'hydrolyse diastasique de la xylane. Note de M. Gaston Seillière.

Il semble exister chez beaucoup de mollusques non carnassiers et chez certaines larves d'insectes une diastase qui hydrolyse la xylane et la transforme en xylase.

— Sur les charriages des Pyrénées ariègeoises et orientales. Note de M. Léon Bertrand.

— Sur Fontaine l'Evêque et les abimes du Plan de Canjuers (Var). Note de MM. E. A. Martel et Le Couppey de la Forest.

— MM. Kilian et Paulin adressent de Grenoble, à la date du 8 décembre, une dépêche annonçant une secousse sismique verticale qui s'est fait sentir à Grenoble.

Séance du 18 décembre. — M. Troost, président, prononce le discours de distribution des prix dans lequel il rappelle les pertes faites par l'Académie pendant l'année 1905. Il adresse en son nom personnel et au nom de l'Académie des félicitations à son confrère, M. Henri Poincaré, auquel l'Académie de Budapest vient de décerner le prix international de 10 000 couronnes qu'elle a fondé en l'honneur du mathématicien hongrois Jean Bolyac et qui est décerné pour la première fois. M. Poincaré a été déclaré lauréat à l'unanimité du Jury.

Prix décernés en 1905 :

Géométrie : *Prix Francœur*. — M. Stouff.

Mécanique : *Prix Montyon*. — M. Mesnager.

Prix Fourneyrou. — Ce prix n'a pas été décerné.

Prix Poncelet. — M. Lallemand, ingénieur en chef au corps des mines.

Navigation : *Prix extraordinaire de six mille francs*. — Sur ce prix *quatre mille francs* sont attribués au colonel Gossot et à l'Ingénieur en chef Liouville. *Mille francs* à M. Caré, lieutenant de vaisseau, et *mille francs* à M. Merlu, mécanicien chef.

Prix Plumey. — M. Maurice, ingénieur en chef de la Marine. *Mille francs* sont accordés sur les arrérages à M. de Maupeou d'Ableiges, directeur du Génie maritime à Lorient.

Astronomie : *Prix Guzman*. — Ce prix n'est pas décerné. Un prix de *douze mille francs* est décerné sur les arrérages à feu M. Perrotin, Correspondant de l'Académie des sciences.

Prix Lalande. — M. William-Henry Pickering, astronome à l'Observatoire d'Harvard.
Prix Valz. — M. Giacobini, attaché à l'Observatoire de Nice.
Prix de Pontécoulant.— M. Jacobus-Cornelius Kapteyn, directeur du Laboratoire astronomique de Groningue.
Prix Damoiseau. — M. Fayet et à M. Fabry un prix prélevé sur le fonds Guzman.

Géographie : *Prix Gay.* — M. le Dr Cureau, administrateur en chef des colonies.
Prix Tchihatchef. — M. le commandant Massenet qui vient de mourir pendant qu'il dirigeait la mesure de l'arc de Quito.

Physique : *Prix Hebert.* — M. Jumeau.
Prix Hugues. — M. Georges Urbain.
Prix Gaston Plante. — M. Henri Abraham.
Prix La Caze. — M. Gouy.

Chimie : *Prix Jecker.* — MM. Sabatier et Senderens.
Prix Cahours. — Partagé entre MM. Binet du Jassoneix et M. André Kling.
Prix Montyon : (*Arts insalubres*). — M. Donard et M. Carles.
Prix La Caze. — M. Albert Colson, professeur à l'Ecole polytechnique.
Prix Bordin : (*Sciences Physiques*). — M. Paul Lebeau.

Minéralogie et Géologie : *Prix Delesse.* — M. M. G. Friedel, ingénieur des mines, professeur à l'Ecole des mines de Saint-Etienne.
Prix Fontannes. — M. Gustave Dollfus.
Prix Alhumbert. — M. Marcellin Boule.

Botanique : *Grand Prix des Sciences Physiques.* — M. P. A. Dangeard, professeur de Botanique à la Faculté des Sciences de Poitiers.
Prix Desmazières. — M. M. Ferdinand Renauld.
Prix Montagne. — *Mille francs* sont accordés à M. Lutz et *cinq cents francs* à M. Gallaud.
Prix Thore. — M. de Itsvanffi, professeur à l'Université de Budapest.

Anatomie et Zoologie : *Prix Savigny.* — M. Charles Gravier.

Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon.* — M. Maillard, professeur agrégé de chimie à la Faculté de médecine de Paris. M. le Dr Albert Malherbe, professeur, directeur de l'Ecole de médecine de Nantes. M. A. Le Play.— *Mentions* : M. Guilleminot, M. J. Belot et M. Edmond Loison. — *Citations* : MM. Lucien Butte, Adolphe Javal, Maxime Laignel, Lavastinne, Ch. Dujarrier, P. Nobécourt.
Prix Barbier. — MM. Déchery et G. Rosenthal. *Mention*, M. Scrini.
Prix Bréant. — M. le Dr Vincent, professeur à l'Ecole du Val-de-Grâce. M. Martel et M. le Dr Remlinger.
Prix Godard. — M. le Dr Albert Hogge, de Liège.
Prix du Baron Larrey. — M. le Dr Nimier, professsur au Val-de-Grâce.
Mention très honorable. — M. le Dr Marin, médecin major de 1re classe au 39e d'artillerie à Toul.
Prix Bellion. — MM. Pressat, Alquier et Drouineau.
Prix Mège. — M. Beni-Barde.
Prix Dusgaté. — M. Onimus.
Prix Serres. — M. F. Henneguy.

Physiologie : *Prix Montyon.* — MM. J. Lefèvre et J. Laurent.
Prix Philipeaux. — M. Victor Henri. *Mention honorable*, M. Lucien Butte.
Prix Lallemand. — M. et Mme Lapicque et M. Jules Voisin. *Mention très honorable* à M. Courzon.
Prix Pourat. — M. Maignon.
Statistique. — M. Edmond Gain, *Mention très honorable*, M. Jules Fleury.

Histoire des sciences : *Prix Binoux.* — M. Paul Tannery.
Prix généraux. — Médaille Lavoisier. M. Adolphe Lieben, membre de l'Académie des Sciences de Vienne (Autriche).
Médaille Berthelot. — MM. Senderens, Donard, Lebeau, Jumau, Urbain, Abraham, Gouy, Canovetti, Leduc et Adolphe Lieben.
Prix Trémont. — M. Ch. Frémont.
Prix Gegner. — M. J. H. Fabre, correspondant de l'Académie.
Prix Lannelongue. — Mme Beclard, veuve du Doyen de la Faculté de médecine, et Mme Cusco, veuve du célèbre chirurgien.
Prix Wilde. — MM. Canovetti et Leduc.
Prix Saintour. — MM. Piette et Marchis, professeur adjoint à la Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux.
Prix Petit D'Ormoy (*Sciences mathématiques*). — M. Emile Borel.
Prix Petit D'Ormoy (*Sciences naturelles*). — M. Julien Costantin, professeur de culture au Muséum d'Histoire naturelle.
Prix fondé par Mme la Marquise de Laplace. — M. Fortier Louis-Ernest, sorti le premier de l'Ecole Polytechnique.
Prix fondé par M. Félix Rivot. — MM. Fortier et Rodhain, entrés les deux premiers en qualité d'élèves à l'Ecole nationale des mines, et MM. Frontard et Lefranc, entrés les deux premiers en qualité d'élèves à l'Ecole des Ponts et Chaussées.

Séance du 26 décembre. — M. A. Chauveau est nommé vice-président pour l'année 1906, par 49 voix. MM. Bornet et Maurice Lévy, membres de la Commission administrative.

— M. le Secrétaire perpétuel présente un volume imprimé à l'Observatoire d'Abbadia sous le titre, *Observations faites au cercle méridien* en 1902-1903, par MM. Verschaffel, Lafourcade, Sougarret, Bergara et Sorreguieta publiées par l'abbé Verschaffel, directeur de l'Observatoire.

— Recherches sur les composés potassiques insolubles contenus dans les matières humiques, par M. Berthelot.

— Sur un étalon de lumière. Nole de M. J. Violle.

M. Violle rappelle que, par suite de la privation de son laboratoire il n'avait pu continuer les recherches qu'il avait entreprises, il y a plusieurs années, sur la volatilisation des métaux et qui avaient pour but l'utilisation d'un point fixe de température pour assurer la fixité et la constance de la radiation, de manière à établir un nouvel étalon de la lumière. Ce sont les publications de M. Moissan sur la volatilisation des métaux qui ont engagé M. Violle à rappeler ces recherches.

— Sur un nouveau type pétrographique représentant la forme de profondeur de certaines leucotéphrites de la Somma. Note de M. Lacroix.

— Nouvelles observations sur la formation et les variations quantitatives du principe cyanhydrique du sureau noir. Note de M. L. Guignard.

Si l'on envisage seulement la question de savoir les variations quantitatives du glucoside cyanhydrique dans les feuilles du sureau noir aux différentes périodes de leur existence, on constate que ce principe n'y présente, avec l'âge, qu'une faible diminution. Vers la fin de la période végétative, il n'émigre pas en nature dans la tige et reste dans la feuille qui tombe.

Toutefois, si dans le cas actuel ce glucoside ne semble pas être une substance de réserve au même tttre que divers hydrates de carbone auxquels on aurait pu le comparer, il n'en est pas moins permis de supposer, par comparaison avec ce qui se passe chez d'autres plantes à acide cyanhydrique, que, dans le cours de la végétation, il subit une métamorphose de nature encore inconnue, au fur et à mesure qu'il est élaboré dans les tissus chlorophylliens.

— Influence de quelques facteurs sur la parthénogénèse expérimentale. Note de M. Yves Delage.

— De l'identité du Surra et de la Mbori. Note de M. A. Laveran.

— M. Armand Gautier fait hommage à l'Académie de la troisième édition de son *Cours de chimie organique*, publié en collaboration avec M. Marcel Delépine, agrégé à l'Ecole de Pharmacie de Paris.

— M. Michel Lévy présente à l'Académie la deuxième édition de la *Carte géologique* de France à l'échelle du millionième.

— M. Yves Delage fait hommage à l'Académie de la huitième année de l'*Année biologique* publiée sous sa direction.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de $0^{m},16$ d'ouverture) pendant le premier trimestre 1905. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les surfaces isothermiques et sur une classe d'enveloppes de sphères. Note de M. Demoulin.

— Sur quelques généralisations du théorème de M. Picard. Note de M. Carathéodory.

— Sur le mouvement non stationnaire d'un ellipsoïde fluide de révolution qui ne change pas sa figure pendant le mouvement. Note de M. Stekloff.

— Sur une transformation de certaines équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. J. Clairin.

— Réclamation de priorité au sujet d'un appareil de M. Nodon qui permet d'apercevoir en tout temps les protubérances solaires. Note de M. Antoine Sauve.

— Sur la propagation de la lumière dans un système en translation et sur l'aberration des étoiles. Note de M. G. Sagnac.

— Sur le mécanisme de production et la nature des pulvérisations cathodiques. Note de M. Ch. Mauran.

Les pulvérisations cathodiques paraissent être constituées par des particules déjà assez grosses, arrachées à la cathode par le choc des rayons α, projetées dans toutes les directions et chargées électriquement, mais avec un rapport $\frac{e}{m}$ beaucoup plus petit que pour les projectiles constituant les rayons cathodiques.

— Sur les mobilités des ions des vapeurs salines. Note de M. G. Moreau.

— Sur les spectres respectifs des différentes phases de l'étincelle oscillante. Note de M. G. A. Hemsalech.

1° La décharge électrique donne lieu au spectre de lignes dans l'air non ionisé et au spectre de bandes dans l'air ionisé.

2° Une seule oscillation est capable de produire et de rendre lumineuse de la vapeur métallique.

— Sur le sulfate de Samarium. Note de M. Camille Matignon.

Le sulfate de Samarium peut, dans des conditions convenables, donner naissance à un sel acide et à un sel basique. Additionné d'un excès d'acide sulfurique et évaporé dans le voisinage de 200°, ce sulfate laisse un résidu cristallisé en fines aiguilles de sel basique. Ces aiguilles perdent lentement, dans un milieu sec, de l'acide sulfurique. Le sulfate neutre chauffé à 1 000° donne aussi le sulfate basique. Ce dernier est une poudre amorphe, très faiblement jaune, insoluble dans l'eau et l'acide sulfurique à froid. La transformation du sel neutre en sel basique constitue une excellente méthode de détermination du poids atomique. L'invariabilité des poids du sulfate neutre et du sulfate basique, aux températures de 500° et 1000°, rend la méthode d'une sûreté remarquable et d'une grande précision. Appliquée, cette méthode a conduit au nombre 150,6 ($O = 16$).

— Sur l'oxyde salin de nickel. Note de M. Baubigny.

MM. Bellucci et Clavari ont conclu de leurs recherches sur les oxydes de nickel que l'oxyde salin n'existait pas, mais était un mélange de protoxyde et de peroxyde. M. Baubigny qui, le premier, a ob-

tenu cet oxyde en décomposant vers 350-400° le chlorure de nickel, maintient ses conclusions, d'autant plus que MM. Bellucci et Clavari n'ont pas opéré dans les mêmes conditions et n'ont étudié que l'action des oxydants sur le protoxyde de nickel en milieu alcalin.

— Action de l'acétylène sur l'acide iodique anhydre. Note de M. Georges F. JAUBERT.

L'acétylène réagit énergiquement sur l'acide iodique anhydre et le réduit quantitativement suivant l'équation :



$$I^2O^5 + C^2H^2 = I^2 + 2\,CO^2 + H^2O$$

En conséquence, dans la recherche de l'oxyde de carbone dans l'air, au moyen de l'acide iodique, il sera bon de se rendre compte s'il n'y a pas d'acétylène.

— Action du glucose sur l'acide sélénieux. Note de MM. ŒCHSNER DE CONINCK et CHAUVENET.

Dans la réduction de l'acide sélénieux par le glucose, il se produit une variété de sélénium rouge amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone pur, dont l'état physique paraît tout à fait voisin de l'état colloïdal et qui se transforme partiellement, vers 100°, en sélénium noir.

— Action du gaz ammoniac sur le tribromure et le triiodure de phosphore. Note de M. HUGOT.

L'amidure de phosphore jaune qui se forme lorsque l'ammoniac réagit sur le tribromure de phosphore ou le triiodure à très basse température, n'est pas soluble dans le bromure d'ammonium ammoniacal. Sa décomposition au sein de ce liquide s'effectue lentement et provoque la précipitation de l'imidure moins soluble que lui dans le même dissolvant.

— Sur les procédés employés par les Arabes pour obtenir des reflets métalliques sur les émaux. Note de M. L. FRANCHET.

— Sur un nouveau mode de préparation du baryum. Note de M. GUNTZ.

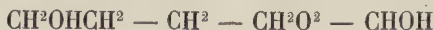
Procédé consistant à décomposer dans le vide, vers 1200°, l'hydrure de baryum.

— Sur quelques dérivés nouveaux de l'acide phosphorique pentabasique. Note de M. P. LEMOULT.

Parmi les dérivés pentasubstitués de l'acide phosphorique, on obtient une série de composés du type $R' - O - P\,(AzH)^4$ (avec $R' = CH^3$ ou C^2H^5 et $R =$ o-tolyl ou as-m-xylyl) qui constituent les éthéro-bases phospho-azotées. L'action sur ces bases des acides organiques, en particulier de l'acide acétique, produit une transformation importante qui se traduit, sans perte d'amine, par la substitution au groupe alcoyle R' d'un groupe acidyle $R'' - CO$: les composés formés qui sont du type général $R'' = CO^2H$ comme les éthéro-bases entraînent de l'alcool.

— Synthèses dans la série de l'heptanetriol symétrique 1, 4, 7. Note de M. J. L. HAMONET.

Les éthers oxydes, bromés ou iodés $RO(CH^2)^nX$ donnent des dérivés magnésiens $RO(CH^2)^nMgO$, si $n > 2$. On peut de cette réaction arriver à diverses synthèses, en particulier pour passer d'un glycol biprimaire normal à son homologue supérieur. Par ce procédé, on a obtenu le diméthoxyheptanol 1-7-4, en partant du formiate d'éthyle et du dérivé magnésien de l'iodométhoxypropane 1 : 3. Cet heptanol est un liquide incolore, bouillant sous la pression ordinaire à 246-248°. Sa densité à 18° est de 0,969. On a préparé successivement les dérivés chloré, tribromé et triiodé. Ce dernier conduira sans doute à la glycérine symétrique.



$$CH^2OHCH^2 - CH^2 - CH^2O^2 - CHOH$$

— Dérivés d'hydrogénation de carvacrol. Note de M. Léon BRUNEL.

L'hydrogénation du carvacrol à 160° par le nickel et l'hydrogène donne deux alcools isomères $C^{10}H^{26}O$. Ce sont l'α-carvacromenthol bouillant à 219° et le β-carvacromenthol bouillant à 222°.

— Quelques actions liquéfiantes et saccharifiantes sur l'empois d'amidon. Note de M. P. PETIT.

Dans cette note l'auteur indique l'action liquéfiante et saccharifiante sur l'empois de fécule des oxydes de fer ou de manganèse en présence, soit d'albumine, soit d'infusions végétales qui sont dépourvues de cette action.

— Sur la présence de trachytes et d'andésites à hypersthène dans le carbonifère de Corse. Note de M. DEPRAT.

— Le *Raphia Ruffia*, palmier à cire. Note de M. Henri JUMELLE.

— Sur une variation importante du tubercule du *Solanum Maglia* (Schlecht). Note de M. Edouard HECKEL

— Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais. Note de M. Gabriel BERTRAND.

— L'assimilation de l'acide carbonique par les chrysalides de lépidoptères. Note de Mlle Maria von LINDEN.

— Sur le parallélisme entre le phototropisme et la parthénogénèse artificielle. Note de M. Georges BOHN.

— Sur l'indépendance de la métamorphose vis-à-vis du système nerveux chez les Batraciens. Note de M. P. WINTREBERT.

— Sur l'inoculation du cancer. Note de M. MAYET.

— Nature pathologique des canalicules de Holmgren des cellules nerveuses. Note de M. LEGENDRE.

— Sur la découverte d'amphibiens dans le terrain houillier de Commentry. Note de M. Armand THÉVENIN

— Observations magnétiques de l'Observatoire de l'Ebre à l'occasion de l'éclipse de soleil du 30 août 1905. Note de M. CIRERA.

— M. VIGOUROUX adresse une note intitulée : Remarques au sujet d'une communication de M. P. LEBEAU intitulée : « Etude d'un cuprosilicium industriel » : Sur certains cuprosiliciums industriels (cette réclamation est renvoyée à l'examen de la section de chimie). — Quelle est donc cette réclamation de M. Vigouroux? Il faut remarquer qu'à la suite du rapport de M. Moissan, M. Lebeau a obtenu le prix Bordeu. Il y a eu deux mémoires présentés au concours : l'un, anonyme, portant pour devise : « La chimie est une science expérimentale » l'autre, par M. Paul Lebeau. Le premier mémoire a été mis de côté, on n'a re-

tenu que celui de M. Lebeau. Le sujet proposé par la commission était : « Des siliciures et de leur rôle dans les alliages industriels ». Le mémoire non pris en considération serait-il de M. Vigouroux qui a, comme M. Lebeau, travaillé dans le laboratoire de M. Moissan.

Séance du 2 janvier. — Etat de l'Académie des Sciences au 1er janvier 1906.

Sciences mathématiques. Ire section. Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard, Appel, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Levy (Maurice), Boussinesq, Deprez (Marcel), Léauté, Sebert, Vieille.

Section III. Astronomie. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan.

Section IV. Géographie, navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyon, Hatt, Bertin.

Section V. Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Curie (Pierre).

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier (Armand), Moissan, Ditte, Lemoine (Georges), Haller.

Section VII. Minéralogie. — MM. Gaudry, Bertrand (Marcel), Lévy (Michel), de Lapparent, Lacroix. Barrois.

Section VIII. Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller.

Section IX. Economie rurale. — MM. Schlœsing, Chauveau, Müntz, Roux, Schlœsing (fils), Maquenne.

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin (fils), Giard, Delage, Bouvier.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre.

Secrétaires perpétuels. — M. Darboux pour les sciences mathématiques, M. Marcelin Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. de Saulses de Freycinet, Haton de la Goupillière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Carnot, Rouché, Picard (Alfred), Labbé.

Associés étrangers. — MM. Sir William Thomson, lord Kelvin, lord Lister, Newcomb, Suess, Hooker Schiaparelli, Koch, Agassiz.

Correspondants. Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie. — MM. Schwarz, Klein, Meray, Zeuthen, Mittag-Lœffler, Dedekind, Nœther, Volterra, Guichard, Gordan.

Section II. Mécanique. — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Boltzmann, Dwelhauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner, Hoff (Van't).

Section III. Astronomie. — MM. Struve, Lockyer, Huggins (sir), Stephan, Hall, Langley, Auwers, Rayet, Backlund, Gill (sir), Backhuyzen (Van de Sande), Christie, André, Bailland, Hill, N...

Section VI. — Géographie et navigation. — MM. Teffe (le baron de), Grimaldi (prince de Monaco), Nansen, Helmert, Colin (R. P.), Gallieni, Bienaymé, Normand, Davidson, Oudemans.

Section V. Physique générale. — MM. Crova, Rayleigh (Strutt, lord), Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Gouy, Benoît, Lorentz, N...

Sciences physiques. Section VI. Chimie — MM. Lecoq de Boisbaudran, Bœyer (von) Roscoe, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleef, Fischer (Emile), Sabatier, Forcrand (de), Henry (Louis).

Section VII. Minéralogie. — MM. Gosselet, Geikie, Tchermak, Deperet, Rosenbuch, Peron, Œhlert, Klein, Brögger, N...

Section VIII. Botanique. — MM. Clos, Grand'Eury, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasbürger, Warming, Flahaut, Bertrand.

Section IX. Economie rurale. — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kuehn, Winogradsky, Yermoloff, Tisserand, Fliche, N...

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Fabre, Sabalier, Retzius, Berg, Lankester (Ray), Lortet, Maupas, Van Beneden, Metchnikoff, Waldeyer.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Lépine, Hergott, Engelmann, Leyden (von), Mosso, Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerni, Bacelli, Calmette.

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1905.

Membres décédés. Section de physique générale. — M. Potier, le 8 mai.

Membre élu. Section de physique générale. — M. Curie, le 3 juillet, en remplacement de M. Potier.

Changements survenus parmi les correspondants depuis le 1er janvier 1905.

Correspondants décédés. Section de physique générale. — M. Bichat, à Nancy, le 26 juillet.

Section de minéralogie. — M. de Richthofen, à Berlin, le 6 octobre.

Correspondants élus. Section de mécanique. — M. Van't Hoff, à Berlin, le 27 mars.

Correspondants à remplacer. Section d'astronomie. — M. Perrotin, à Nice, décédé le 29 février 1904.

Section de physique générale. — M. Bichat, à Nancy, décédé le 26 juillet 1905.

Section de minéralogie. — M. de Richthofen, à Berlin.

Section d'économie rurale. — M. Laurent, à Gembloux, décédé le 20 février 1904.

— Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air par l'anhydride iodique. Note de M. Armand Gautier. L'auteur prétend que la remarque de M. Jaubert sur l'action de l'acétylène sur l'anhydride iodique étant exacte ne peut être une cause d'erreur dans le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air où l'acétylène n'existe pas en quantité appréciable et qu'il a lui-même signalé ce fait en 1898.

— Nouvelles observations sur les pycnogonides recueillies dans les régions antarctiques au cours de la campagne dirigée par M. Jean Charcot. Note de M. E. L. Bouvier.

— Sur la déformation des quadriques. Note de M. Guichard.

— Sur les mutations de quelques plantes fossiles du terrain houiller. Note de M. Grand'Eury.

— Observations de la comète Giacobini (1905, c), faites à l'Observatoire de Toulouse, à l'équatorial Brunner-Henry de 0,38 m Note de M. F. Rossard.

— Eléments de la comète Giacobini (1905, de déc. 1906). Note de M. Maubant.

— Observation de la comète Giacobini (1905 c), faite à l'équatorial Brunner (0,16 m.) de l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Etude photographique de nébuleuse annulaire du Cygne N,G,C 6894. Note de M. Gabriel Tikhoff.

— Théorème sur les fonctions entières. Note de M. Auric.

— Contribution à l'étude des écrans photographiques. Note de M. J. Renaux.

— Recherches sur le champ électrique terrestre, exécutées à l'occasion de l'éclipse totale du 30 août 1905. Note de M. Charles Nordmann.

— Sur la détermination des gaz rares dans les mélanges gazeux naturels. Note de M. Charles Moureu. En principe, le gaz naturel, après avoir longtemps séjourné sur de la potasse aqueuse, puis sur de la potasse fondue, est chauffé au rouge en présence d'un mélange intime de chaux anhydre et de magnésium (mélange Maquenne), qui fixe l'azote et l'oxygène. Les gaz ou vapeurs combustibles sont brûlés par de l'oxyde de cuivre ; on absorbe les produits de la combustion par de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique. Le résidu gazeux est constitué par les gaz rares. L'appareil comprend deux parties, l'une (côté Maquenne), sert au dosage des gaz rares, l'autre (côté Plücker) à leur examen spectroscopique.

— Sur la chaleur de fusion de la glace. Note de M. A. Leduc.

Il faut admettre que, conformément aux expériences de Laprovostaye et Desains, confirmées par celles de Regnault et de Bunsen, la chaleur spécifique de fusion de la glace est $\lambda = 79,2$ à $+ 15°$.

— Sur la soudure synthétique des acides amidés densés des albumines. Note de MM. L. Hugounenq et A. Morel.

La tyrosine s'unit à l'oxychlorure de carbone à froid en présence de la soude. Il se forme une poudre blanche qui est la tyrosine urée. Ce corps donne la réaction de Millon.

Les carbimides réagissent aussi sur la tyrosine en liqueur alcaline en donnant des urées mixtes de la tyrosine et des amines. L'isocyanate de phényle donne, dans ces conditions, l'urée mixte de la tyrosine et de l'aniline fusible à 194. Elle donne la réaction de Millon.

— Structure des végétaux développés à la lumière, sans gaz carbonique, en présence de matières organiques. Note de M. Molliard.

— Symbiose d'orchidées et de divers champignons endophytes. Note de M. Noel Bernard.

— Sur les copépodes recueillis par la mission Charcot et communiqués par M. E. L. Bouvier. Note de M. Quidor.

— Sur une microsporidie nouvelle, *Pleistophora macrospora*, parasite des loches franches du Dauphiné. Note de M. Casimir Cépède.

— Sur la structure intime du protoplasma chez les protozoaires. Note de M. Emmanuel Fauré-Frémiet.

— Appareil respiratoire pour l'exploration des milieux remplis de gaz irrespirables. Note de M. Guglielminetti.

— Observations faites au Mont-Blanc sur l'hyperglobule des altitudes. Note de MM. Guillemard et R. Moog.

L'action des hautes altitudes sur le sang se traduit toujours et dès le second jour au moins par une hyperglobulie totale attestée par une diminution de la valeur globulaire et coïncidant avec un déplacement considérable des hématies vers la périphérie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 6 décembre 1905.

Corrections au procès-verbal du 2 novembre 1905. — Ce procès-verbal porte le N° 9. Il doit porter le N° 10.

Le dernier article du sommaire porte comme noms d'auteurs : de Hoen, lire de Haen ; p. 5, au pli cacheté N° 1543 : au lieu de *Léon* Baumann, lire *Lucien* Baumann.

Correspondance. — M. Joseph Dépierre, qui ne peut assister à la séance, remercie cordialement ses collègues de l'honneur qu'ils lui ont fait en le désignant comme candidat au prix Gustave Schæffer.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après quelques corrections d'ordre typographique.

Le secrétaire, d'accord avec M. E. Nœlting, propose au comité de demander à la Société industrielle une subvention de 800 marcks pour aider à la publication du travail d'ensemble que M. Formanek a préparé sur le spectre spécifique des matières colorantes. La méthode inaugurée par l'auteur et dont M. Pokorny a fait l'exposition dans un travail présenté au comité de chimie le 7 juin 1902, offre le plus grand intérêt au point de vue de la détermination des matières colorantes, et la publication des observations de M. Formanek répond à un réel besoin.

Le comité approuve cette proposition et demande à la Société industrielle d'y faire droit.

Violet moderne, blanc 1900 et dérivés des gallocyanines. Noubeau mode de fixation. — Plis cachetés N° 1406, du 27 juillet 1903, et N° 1442, du 14 janvier 1905. — M. Camille Favre, dans le pli N° 1406, décrit un mode de fixation du violet moderne et du bleu 1900, qui consiste à imprimer ces colorants avec du tanin. La fixation de ces couleurs se fait partiellement au vaporisage. Un passage ultérieur en bichromate complète la fixation. Ainsi développées, ces couleurs sont remarquablement solides au savon et à la lumière.

Dans le pli N° 1442, l'auteur introduit de l'hydrosulfite de soude NF dans les couleurs précédentes et obtient ainsi un gros bleu enlevage sur rouge de paranitraniline. On maintient le chromage.

On peut fixer par le procédé décrit dans le pli N° 1406 les phénocyanines et le bleu fond extra R (Durand-Huguenin). Avec un chromage faible, on obtient avec les phénocyanines des couleurs plus vives que par impression avec acétate de chrome.

Ces deux plis cachetés sont renvoyés à l'examen de M. Alliston.

Produits de réduction des oxyanthraquinones, par M. Maurice Prud'homme. — En réduisant à froid l'alizarine, l'anthrapurpurine et la flavopurpurine (précipitées par un acide de leur solution alcaline), au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, M Prud'homme a obtenu dans les trois cas des produits de réduction semblables, l'un brun, l'autre vert et le dernier jaune, qui doivent être l'oxanthranol, l'hydro-oxanthranol et l'oxyanthrone de chacune des oxyanthraquinones.

Dans le cas de l'alizarine, les trois produits de réduction, traités par l'ammoniaque, donnent naissance à un seul colorant teignant les mordants de fer en bleu, ceux de chrome en prune et ceux d'alumine en brun. La désoxyalizarine de Rœmer, traitée par l'ammoniaque et oxydée à l'air, donne ce même colorant, ou un isomère, suivant les conditions. Le colorant est l'*alizarinimide* ou son isomère.

L'anthrapurpurine donne de même l'*anthrapurpurinimide* qui teint les mordants absolument comme l'alizarinimide.

Avec la flavopurpurine, les résultats sont négatifs.

Des échantillons teints accompagnent ce travail.

Le comité vote l'impression de cette intéressante étude au Bulletin.

Elevages blancs et multicolores à l'hydrosulfite de soude, par MM. L. Baumann et J. Frossard. — Pli cacheté N° 1495, du 23 septembre 1904.

Enlevage sur grenat de naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde en milieu neutre. — Pli cacheté N° 1543, du 20 juin 1905, par MM. L. Baumann, G. Thesmar et A. Hug.

M. Henri Schmid lit son rapport sur ces deux plis cachetés. Le Comité, conformément aux conclusions du rapporteur, vote l'impression des plis cachetés, suivis de celle du rapport de M. Henri Schmid.

Le *Tétrachlorure de carbone*, brochure de M. B.-M. Margosches. — Le comité remercie l'auteur de ce don.

Blanchiment des tissus de colon (*Strangbleiche baumwollener Gewebe*), par M. C.-F. Theis. — M. Henri Schmid propose l'acquisition de cet ouvrage pour la bibliothèque. — Adopté.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 10 novembre 1905.

Le mémoire de M. Juillard sur les dérivés nitrés de l'orange IV, présenté à la Société chimique et offert à la Société par l'auteur, est confié à l'examen de M. Dutoit.

Le noir d'aniline. — M. Piequet donne lecture de la suite de son intéressante étude sur « le noir d'aniline » de Nœlting.

Notre collègue tient à préciser le but qu'il se propose et qui n'est point de publier une traduction pure et simple de l'important ouvrage de Nœlting, mais de faire de cette traduction le thème ou mieux le fond d'une étude plus approfondie de la fabrication du noir d'aniline en teinture et en impression. Il sollicite d'ailleurs le concours du Comité pour la mise au point de cet ouvrage.

Il compte trouver dans l'industrie normande où le noir d'alinine a reçu tant d'application dans les genres les plus divers, les éléments et les documents, voire même les types de fabrication qui réaliseront le côté pratique de son étude. M. le Président dit que tous les concours sont acquis à l'entreprise de notre Collègue.

Au cours de la lecture de ce travail, d'intéressantes observations sont échangées entre MM. Kœchlin, E. Blondel et l'auteur, notamment sur les températures maxima des chambres d'oxydation ou Hot Flue de Preibisch, etc.

Séance du 24 novembre 1905.

Cette séance est entièrement consacrée à l'ouvrage de M. O. Piequet, sur le noir d'aniline. Une étude documentée des différents brevets qui ont été pris pour l'application du noir d'aniline, donne lieu à d'intéressants échanges de vues entre les Membres du Comité.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXe — Ire PARTIE

Livraison 771 MARS Année 1906

CRITIQUE DE LA VALEUR ABSOLUE DES METHODES CALORIMÉTRIQUES (1)

Par M. **Julius Thomsen.**

Dans un mémoire publié dans la *Zeitschrift für physikalische Chemie*, LI, 657 « sur la valeur relative des méthodes calorimétriques employées pour la détermination de la chaleur de combustion des combinaisons organiques *volatiles* », j'ai établi que les résultats exposés dans les tables de M. Berthelot (*Thermochimie*, II) à propos de ces combinaisons, par exemple, pour les carbures d'hydrogène et les combinaisons halogénées, n'offraient qu'une précision très relative et par suite, se trouvaient inemployables pour servir de base à des recherches théoriques.

Ce mémoire a amené M. Berthelot (2) à formuler quelques remarques dans les *Comptes rendus*, CXL, 1497. Celles-ci n'ont cependant pas de rapport avec les anomalies factices de ses travaux, qu'il a dû reconnaître tacitement. Par contre, il affirme que la précision uniforme de mes données n'a été fournie qu'artificiellement : *Il y a là une suggestion involontaire*. Le sens de ses paroles est que les hypothèses, mises en avant, ont eu une influence sur les résultats numériques de mes recherches. M. Berthelot ne connaît que très peu mes méthodes de travail, s'il les a connues ; pour moi une direction, aussi soignée que possible, du travail expérimental a été le point principal, et les données numériques obtenues fournissent une base solide pour les hypothèses énoncées en partant de celles-ci, tandis que le procédé inverse peut être constaté souvent dans les travaux de Berthelot.

J'ai déjà, il y a plusieurs années, principalement dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* de Berlin, discuté successivement les travaux thermo-chimiques publiés par M. Berthelot qui s'étonne que j'aie fait paraître maintenant une nouvelle communication dans cette voie.

La cause en est simplement que, dans ces dernières années, après l'apparition de *Thermochimie, données et lois numériques*, de Berthelot, en 1887, de jeunes chimistes ont tenté, en partant des données réunies à propos des chaleurs de combustion des combinaisons organiques, de déduire des règles générales sur la relation de celles ci avec la constitution des combinaisons. Les données fournies à propos des combinaisons volatiles les ont induits en erreur, et j'ai jugé alors opportun de mettre en garde, contre l'emploi sans critique de ces données, afin de prévenir autant que possible une surproduction de publications scientifiques qui seraient dénuées de valeur.

Plusieurs des anciennes communications de Berthelot présentent dans ce sens des exemples qui doivent engager à se tenir sur ses gardes. Deux de ses publications sur les chaleurs de formation des nitrates et des combinaisons oxygénées de l'azote renferment un grand nombre de données et de développements théoriques qui cependant se basent toutes sur des chaleurs de formation présumées de l'oxyde azotique AzO.

---

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1905**, LIII, 3.
(2) *Monit. scient.*, **1905**, p. 634 et *C. R.*, **1905**, CXL, 1497.

M. Berthelot calcula ces valeurs en partant de la chaleur de combustion mesurée par Bunsen pour une poudre d'une certaine sorte et il trouva la valeur + 6900 calories qu'il employa comme valeur fondamentale pour le calcul des grandeurs cherchées. Sa deuxième publication (1) conclut dans les termes suivants : *Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée (!) et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très important dans les études de philosophie chimique.* Malheureusement le contenu des deux publications est absolument sans valeur et erroné, car la chaleur de formation de l'oxyde azotique est non pas + 6 900 calories, mais — 21 570 calories (!)

Quelques années plus tard, M. Berthelot publia (2) une nouvelle table sur les effets thermiques en question, qui concordait complètement avec mes données publiées auparavant, par exemple :

Réactions	Thomsen	Berthelot
(Az, O)	— 21 575 calories	— 21 600 calories
(Az, O^3, H)	+ 41 510 »	+ 41 600 »
(Az^2, O^3, H^4)	+ 83 060 »	+ 87 900 »
(Az, O^3, K)	+ 119 480 »	+ 117 700 »
(Az, O^3, Ag)	+ 28 740 »	+ 28 700 »
(Az^2, O^6, Pb)	+ 105 500 »	+ 105 600 » etc.

de sorte que l'on pourrait être tenté de supposer une confusion dans laquelle Berthelot aurait publié mes résultats au lieu des siens. Mais comme il fait ressortir expressément que toutes les données sont les résultats de ses propres mesures, il a donc reconnu la justesse de mes données antérieures.

Une communication de Berthelot fournit un autre exemple (3) à propos de l'anomalie présumée dans la formation de l'acide formique ; il termine son mémoire par les paroles suivantes : *l'acide formique me paraît un corps type, dont l'étude conduit à des notions nouvelles d'une application très générale.* La base de ce travail était la chaleur de combustion indiquée par Favre et Silbermann, pour l'acide formique liquide, 96 000 calories, valeur que les expérimentateurs que nous citons avaient cependant déclarée eux-mêmes comme très incertaine. Des recherches ultérieures ont montré que ce nombre était trop élevé de 32 000 calories et, de là, on déduit facilement pourquoi la communication de Berthelot avec ses hypothèses des plus vagues est absolument sans valeur.

Ces exemples suffiront bien pour prémunir les jeunes chimistes contre l'emploi de données incertaines dans les recherches théoriques ; on perd son temps, avec cela, sans approfondir la science.

Encore deux mots. M. Berthelot me fait le reproche de l'inexactitude de mes données au sujet de la chaleur d'oxydation du calcium ; il omet de dire que mes expériences datent de vingt ans, avant que Moissan eût le bonheur (!) de préparer ce métal pur et en grandes quantités.

M. Berthelot commence sa communication discutée par l'affirmation que lui d'abord (1865), avait montré comment la chaleur de formation des corps organiques se déduit de la chaleur de combustion. C'est une erreur, car, dix ans auparavant (4) j'avais déduit la chaleur de formation du cyanogène et du sulfure de carbone de la même manière simple en partant de la chaleur de combustion de ces corps.

---

(1) *Annales de chimie et physique*, [4], XXII, 65 et 97.
(2) *C. R.*, XC, 779.
(3) *Annales de chimie et de physique*, [4], XVIII, 24.
(4) *Poggendorf's Annalen*, XCII, 55.

COMBUSTION DES COMBINAISONS HALOGÉNÉES (1)

Par **M. Julius Thomsen.**

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES SUIVIES DANS LA COMBUSTION DES COMBINAISONS HALOGÉNÉES

COMBINAISONS CHLORÉES. — La plupart des combinaisons chlorées des radicaux alcooliques, de même que d'ailleurs les produits de substitution chlorés des carbures d'hydrogène brûlent sans difficulté dans l'oxygène, quand il y a dans la molécule un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène que d'atomes de chlore, mais les autres combinaisons peuvent aussi être brûlées dans l'oxygène en les mêlant à de l'hydrogène.

Pour brûler ces corps on les chauffe dans le brûleur universel et les gazéifie au moyen d'hydrogène à une température convenablement réglée, pour que la combustion s'effectue à l'orifice du tube sans fumée, ni dépôt de graphite. Dans chaque expérience, le volume de gaz utilisé est toujours le même et la quantité de chaleur apportée au calorimètre par la combustion se laisse déterminer avec assez de précision.

Aux combinaisons chlorées que l'on peut brûler immédiatement appartiennent trois corps gazeux à la température ordinaire : les chlorures de méthyle, d'éthyle et de vinyle ; celles-ci sont alors puisées dans le gazomètre à mercure et brûlées à l'état de gaz. Le chlorure de méthyle se laisse brûler tel quel, sans mélange, mais les deux autres gaz nécessitent une dilution avant leur combustion, parce que leur combustion directe amènerait un dépôt de graphite dans l'ouverture où s'effectue la combustion. Pour étendre le gaz, je me sers d'un mélange d'oxygène et d'azote, renfermant de 40 à 50 % du premier de ces corps ; le corps, dont on veut faire la combustion, est étendu d'un volume égal de ce mélange dans le gazomètre. Dans ces conditions, la combustion s'effectue sans difficulté.

Les autres combinaisons qui sont liquides vers 18° (à l'exception du propylène monochloré qui bout vers 23° et se mélange facilement à l'oxygène, ce qui permet de le brûler à l'état gazeux), sont chauffées dans le brûleur universel et gazéifiées au moyen d'un courant d'air renfermant 40 à 50 % d'oxygène. La vitesse du courant et l'échauffement à l'aide du courant électrique une fois réglés, on arrive facilement à établir, entre la vapeur et le courant d'air, le rapport pour que la combustion ait lieu dans les conditions voulues. Une fois le réglage trouvé, le rapport du mélange reste constant d'une expérience à une autre.

L'apport d'oxygène au calorimètre est réglé dans ces expériences, comme dans les autres, de manière à ce que la moitié de l'oxygène sorte comme tel du calorimètre avec les produits de la combustion.

Dans une combustion normale, il ne peut se produire que du gaz carbonique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. La chambre de combustion est garnie de 10 grammes d'eau, de sorte qu'il se forme une solution d'acide chlorhydrique dans l'eau. Toute la quantité de chlore n'est jamais complètement transformée en acide chlorhydrique, particulièrement quand le corps est pauvre en hydrogène ; une partie se trouve alors à l'état de chlore libre, car l'oxygène décompose d'autant plus facilement l'acide chlorhydrique gazeux qu'il y a moins de vapeur d'eau en présence. La quantité de chlore est donc relativement plus grande pour le chlorure de méthyle que pour les autres homologues plus élevés. La combustion du chlorure de méthyle donne 6,5 % de la quantité totale de chlore à l'état libre, alors qu'avec le chlorure d'éthyle on n'en obtient que 2,4 % et avec le chlorure d'isobutyle que 0,2 % ; le chlorure d'éthylène donne 6 % du chlore total à l'état de liberté alors que le chlorure d'éthyle, qui lui correspond, ne fournit que 4 %, etc.

Avec l'acide carbonique, il sort non seulement un peu de chlore du calorimètre, mais aussi une petite quantité d'acide chlorhydrique gazeux non absorbée par l'eau.

Afin de pouvoir effectuer le calcul de la quantité de chaleur pour la combustion normale, il est nécessaire de déterminer la quantité du chlore existant dans chacun de ces trois états. Les gaz sortant du calorimètre sont donc conduits dans un tube d'absorption qui renferme plusieurs couches, séparées par du coton purifié, d'iodure de potassium solide, pulvérisé et sans être tout à fait sec ; ce corps absorbe le chlore libre et une partie de l'acide chlorhydrique gazeux. Les gaz passent alors dans un tube à boules de Liebig rempli d'une solution d'iodure de potassium à 10 %. A cette solution on ajoute à chaque expérience 0,00005 mol. d'hyposulfite de soude, car la solution ne sert essentiellement qu'à retenir la vapeur d'iode entraînée par le courant gazeux et un peu d'acide chlorhydrique ; l'addition d'hyposulfite est un moyen de contrôle de l'absorp-

(1) Ces expériences ont été faites avec le dispositif indiqué dans le numéro de Février (d'après *Thermochemische Untersuchungen*, IV).

tion complète, d'ordinaire la solution reste incolore. Le courant arrive enfin dans l'appareil décrit auparavant pour l'absorption de l'acide carbonique à sec et de là gagne l'aspirateur.

Une fois l'expérience terminée, la solution d'acide chlorhydrique formée est enlevée de la chambre de combustion et cette dernière, ainsi que le serpentin, est lavée à l'eau à plusieurs reprises. La liqueur ainsi recueillie contient tout l'acide chlorhydrique absorbé dans le calorimètre, ainsi qu'une trace de chlore dissous que l'on détermine à l'aide de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium et d'hyposulfite de soude. La quantité de chlore libre s'élève habituellement à environ 0,0004 atome pour chaque expérience. La liqueur est alors additionnée de tournesol et titrée à la soude ; la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans cette dernière, exprimée en molécule, est désignée par ρ_0 ; par suite, elle représente aussi ρ_0 atomes de chlore.

Le contenu de l'appareil d'absorption à l'iodure de potassium est vidé et les tubes sont lavés ; on détermine à l'hyposulfite la quantité d'iode libre. Celle-ci exprimée en atomes donne alors celle du chlore libre. Nous la désignerons par ρ ; on l'ajoute à celle trouvée dans le calorimètre.

Après titrage de l'iode à l'hyposulfite on verse du tournesol dans la liqueur et l'on titre l'acide libre que l'on exprimera en atomes par ρ_1. Cette portion est sortie à l'état de gaz du calorimètre.

Les trois valeurs ρ_0, ρ et ρ_1 ainsi trouvées sont utilisées pour le calcul de la chaleur de combustion normale, dans laquelle l'acide chlorhydrique et le gaz carbonique sont pris à l'état de gaz et l'eau comme corps liquide.

Ces trois valeurs fournissent un moyen commode de vérifier la pureté des corps employés, car la somme $(\rho_0 + \rho + \rho_1)$ donne, exprimée en atomes, la quantité totale de chlore du corps brûlé et correspond à la quantité d'acide carbonique mesurée que l'on représentera par α. Entre ces deux grandeurs, il y a un rapport simple, car la combustion de $C^aH^bCl^c$ donne $a \times 44$ grammes de gaz carbonique pour chaque atome de carbone et l'on a finalement la relation :

$$a : c = \frac{\alpha}{44} : (\rho_0 + \rho + \rho_1)$$

si le corps étudié est pur.

La méthode employée donne donc en même temps une détermination quantitative de la teneur en carbone et en chlore dans la quantité brûlée du corps soumis à l'expérience. La netteté de la constatation de la pureté du corps expérimenté dans de pareilles conditions, ressort nettement des données expérimentales contenues dans les tableaux. Ainsi dans deux expériences faites sur le chlorure de propyle, il s'est formé 4,8911 gr. d'acide carbonique, pendant que la détermination de la quantité de chlore était faite de la manière suivante :

Dans le calorimètre comme HCl ρ_0	. . . .	0,03573 atome
En dehors du calorimère comme HCl ρ	. . . .	0,00032 »
» » » Cl ρ_1	. . . .	0,00093 »

soit au total 0,03698 atome de chlore.

Comme le chlorure de propyle C^3H^7Cl renferme trois atomes de carbone pour chaque atome de chlore, la quantité trouvée plus haut d'acide carbonique correspond à :

$$\frac{4,8911}{3 \cdot 44} = 0,03705 \text{ atome de chlore}$$

quantité qui concorde à 2 °/₀₀ avec celle trouvée directement :

Avec le chlorure d'isobutyle, il s'est formé, dans deux expériences, 5,2665 gr. d'acide carbonique, poids qui correspond alors à :

$$\frac{5,2665}{4 \cdot 44} = 0,02992 \text{ atome de chlore}$$

on a trouvé :

ρ_0	0,02898
ρ	0,00025
ρ_1	0,00071
$\Sigma\rho$	0,02994 atome de chlore

ce qui concorde avec la quantité calculée pour la pureté du corps et également avec la combustion complète.

Les expériences montrent combien il est difficile d'obtenir tout à fait purs les chlorures de méthyle et d'éthyle, car ceux-ci sont toujours mélangés d'une quantité plus ou moins grande de l'éther correspondant.

Le chlorure de méthyle d'une des fabriques les plus renommées, de chez Kahlbaum, contient 0,0998 mol. d'éther diméthylique CH^3OCH^3 pour 1 molécule de CH^3Cl. Un autre échantillon préparé dans mon laboratoire par l'action du chlorure du zinc, de l'acide chlorhydrique et de l'alcool et purifié par l'acide sulfurique concentré renfermait pour 1 molécule CH^3Cl 0,0203 mol. de CH^3OCH^3. De même dans la décomposition de l'alcool par le pentachlorure de phosphore il

se forme de l'éther, quoique en moindre quantité ; du chlorure d'éthyle préparé suivant cette méthode renfermait pour chaque molécule 0,008 mol. de $(C^2H^5)^2O$. On comprend que lors du calcul des expériences de combustion avec de tels corps, l'influence de pareils corps mélangés doit être prise en considération. Cette influence est faible parce que les chaleurs de combustion des combinaisons chlorées et de l'éther sont ramenées à la même quantité d'acide carbonique et, dans les conditions expérimentales, elles ne présentent que peu de différences.

Comme, dans ces expériences pour la détermination des chaleurs de combustion des combinaisons halogénées, on se sert de deux appareils d'absorption de Liebig, un pour le chlore et un autre pour l'acide carbonique, il faut avoir soin d'éviter toute variation de la pression atmosphérique dans la chambre à combustion. On arrive à ce résultat comme on l'a fait connaître précédemment ; les tubes de conduite du courant gazeux entre le calorimètre et le premier appareil d'absorption sont retrécis en deux places par l'introduction d'un petit bouchon de coton. Dans toutes les expériences avec les combinaisons halogénées, en outre, les tubes de caoutchouc sont à éviter autant que possible.

Combinaisons bromées. — Les bromures étudiés, principalement les bromures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'allyle, ont été brûlés directement dans l'oxygène. Le bromure de méthyle est gazeux à la température de la salle de travail ; on l'introduisit donc dans le gazomètre et le brûla comme les autres corps gazeux. Les trois autres bromures furent gazéifiés par un courant d'air et chauffés dans le brûleur universel. Comme les bromures, particulièrement ceux de propyle et d'allyle, ont une tendance très prononcée à déposer du graphite à l'orifice de combustion, on se servit d'un mélange d'azote et d'oxygène à volumes égaux pour la combustion et l'échauffement du corps fut disposé de manière à employer pour la gazéification une quantité d'air aussi grande que possible. Comme dans toutes les expériences de combustion, avant le commencement de l'expérience calorimétrique la combustion est réglée et la flamme installée de manière à ce que l'on puisse se rendre compte d'une combustion faite dans les conditions voulues.

La combustion donne la plus grande partie du brome à l'état de brome libre qui est absorbé en partie par l'eau de la chambre de combustion et se dégage en partie avec le courant d'air qui sort du calorimètre. Il n'y a qu'une petite fraction du brome, variant de 10 à 25 $^0/_0$ suivant le corps employé, qui forme de l'acide bromhydrique ; ce dernier est si complètement absorbé par l'eau de la chambre de combustion et par le liquide du serpentin que presque pas une trace d'acide bromhydrique n'est contenue dans les gaz sortant du calorimètre. La chambre de combustion renferme d'ordinaire 10 grammes d'eau.

A la fin de chaque expérience le contenu de la chambre de combustion et du serpentin est vidé ; le brome dissous est alors titré, après addition d'iodure de potassium, par l'hyposulfite de soude et, après avoir ajouté du tournesol, on détermine l'acide bromhydrique par titrage avec une solution de soude. Ces deux quantités sont exprimées en atomes et désignées par ρ_2 et ρ_0. Les gaz sortant du calorimètre sont dépouillés de brome au moyen d'une solution d'iodure de potassium, comme nous l'avons indiqué à propos des composés chlorés ; la quantité est déterminée au moyen d'hyposulfite et exprimée en atomes, ce sera ρ. On a alors :

ρ_2 brome à l'état de brome dissous
ρ_0 brome à l'état d'acide bromhydrique dissous ;
tous deux dans l'enceinte du calorimètre ;
ρ brome à l'état de vapeur ;
ρ_1 brome à l'état d'acide bromhydrique ;
tous deux en dehors du calorimètre.

Dont la somme représente le total du brome exprimé atomiquement.

Comme la plus grande partie du brome s'en va à l'état gazeux, entraîné hors du calorimètre avec les produits de la combustion, on calcule tout naturellement la chaleur de combustion pour la réaction en considérant tout l'hydrogène à l'état d'eau et le brome, par contre, à l'état gazeux libre. Autrement dit pour le corps $C^aH^bBr^c$ on a :

a molécules d'acide carbonique ;
0,5 *b* molécules d'eau liquide ;
0,5 *c* molécules de brome en vapeur,

obtenues à la température de l'air. D'après mes mesures antérieures j'ai obtenu :

(Br, H)	8 440	calories
(Br gaz H)	12 260	»
(BrH, Aq)	19 940	»
(Br, Aq)	540	»
(Br gaz, H, Aq)	32 200	»
(Br gaz, Aq)	4 360	»

Chaque atome d'hydrogène, qui forme avec le brome de l'acide bromhydrique et se dissout comme tel dans l'eau du calorimètre, dégage donc une quantité de chaleur plus grande de 32 200 calories que si le brome était mis en liberté comme gaz dans le calorimètre ; d'un autre côté l'atome d'hydrogène pourrait produire une demi-molécule d'eau et par cela dégager 34 180 calories, s'il ne se combinait pas au brome. La formation de la solution d'acide bromhydrique diminue donc la quantité de chaleur cherchée de 1 980 calories pour chaque atome de brome ou la quantité de chaleur de l'expérience de ρ_0 1 980 calories. Par contre celle-ci sera augmentée de ρ_2, 4360 calories par la dissolution de ρ_2 atomes de vapeur de brome dans l'eau de la chambre de combustion. La quantité d'acide bromhydrique reconnaissable en dehors du calorimètre dans les produits de la combustion ou ρ_1 est si faible que son influence sur le résultat s'évanouit complètement. Aussi n'est-il besoin d'aucune considération en ce qui concerne les différents degrés de dilution de l'acide bromhydrique dans le calorimètre, car celui-ci est si grand (environ 100 molécules d'eau pour 1 molécule d'acide bromhydrique) que la chaleur d'absorption ne varie que d'unités. Quand on veut trouver la chaleur de combustion dans la réaction citée plus haut on doit donc augmenter la chaleur dégagée dans l'expérience de combustion de :

$$\rho_0 \text{ 1890 cal.} - \rho_2 \text{ 4360 cal.}$$

Comme la valeur en eau du calorimètre dans les expériences sur les bromures est de 2957,4 gr. il est plus simple pour le calcul de l'expérience de diviser la correction par ce nombre et d'élever la température du calorimètre à la valeur correspondante.

Combinaisons iodées. — Les combinaisons iodées des radicaux alcooliques se brûlent facilement dans l'oxygène quand on les chauffe dans le brûleur universel et les gazéifie dans un courant d'air. Dans l'air atmosphérique la flamme de l'iodure de méthyle s'éteint aussitôt après l'allumage, mais l'apport d'oxygène suffit dans le brûleur pour obtenir aussi une flamme en dehors du calorimètre. La flamme des deux iodures examinés (CH^3I et C^2H^5I), même dans l'oxygène, est livide et faiblement éclairante.

Par la combustion dans l'oxygène il se forme de l'acide carbonique, de l'eau et de l'iode. Il n'y a pas production d'acide iodhydrique, car après la dissolution de l'iode déposé dans l'iodure de potassium et décoloration de celui-ci par l'hyposulfite de soude on arrive à une liqueur neutre.

L'iode se dépose totalement en cristaux dans la chambre de combustion sur les parois froides de l'appareil de platine, il n'y a qu'une fraction très faible, correspondant à la tension de la vapeur d'iode à la température du calorimètre (18-20°) qui soit entraînée avec le courant d'air. L'air sortant du calorimètre traverse un appareil d'absorption de Liebig contenant de l'eau renfermant 0,0004 mol. d'hyposulfite de sodium en dissolution. La solution était encore incolore après deux expériences et la quantité d'iode entraînée ne peut pas atteindre 0,0004 atome, alors que dans deux expériences effectuées avec l'iodure de méthyle, il s'était déposé dans la chambre de combustion 0,0777 atome ou 9,87 gr. d'iode.

Comme la combustion laisse tout l'iode à l'état d'iode, on considère ce dernier à l'état d'iode solide.

Pour tenir compte dans les résultats de la vapeur d'iode à 18° on doit déduire la quantité de chaleur nécessaire pour amener à l'état de vapeur de l'iode solide à 18° sous la pression normale et à cette température. Celle-ci se déduit des données de Favre et Silbermann sur la chaleur latente de fusion de l'iode au point d'ébullition 23,95 cal., la chaleur spécifique de l'iode fondu 0,108 cal., la chaleur de fusion (1) 11,71 cal. ainsi que de la chaleur spécifique de l'iode mesurée par Regnault, 0,0541 et des valeurs indiquées par K. Strecker sur la chaleur spécifique de la vapeur d'iode 0,0349 (2). Si nous acceptons comme point de fusion de l'iode 180° et comme point de fusion 107°, on fait ainsi le calcul. La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à 180° 1 gramme d'iode solide à 18° est :

$$(107\text{-}18)\ 0{,}0541 + 11{,}71 + (180\text{-}107)\ 0{,}1082 + 23{,}95 = 48{,}37 \text{ calories}$$

Un refroidissement sans dépôt d'iode solide ou liquide à 18° donnera :

$$(180\text{-}18)\ 0{,}0349 = 5{,}65 \text{ calories}$$

La quantité totale de chaleur consommée sera donc pour 1 gramme d'iode égale à 42,72 cal. ou pour un atome 5 426 cal. *Par conséquent la chaleur de combustion sera donc moindre de 5 426 calories quand on suppose l'iode gazeux au lieu d'iode solide.*

Combinaisons sulfurées. — Les combinaisons organiques renfermant du soufre ont été brûlées comme les autres composés organiques volatils dans l'oxygène du calorimètre. Quand elles

(1) *Annales de chimie et de physique*, [3], XXXVII, 469.
(2) *Wiedemanns Annalen*, XIII, 40.

n'étaient pas gazeuses, elles ont été gazéifiées comme d'habitude dans le brûleur universel à l'aide d'un courant d'air à 50 °/₀ d'oxygène. Les produits de la combustion sont de l'acide carbonique, de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

La chambre de combustion renferme d'ordinaire 10 grammes d'eau qui retiennent la plus grande partie de l'acide sulfurique et une moindre fraction de l'acide sulfureux. Le reste s'en va avec les gaz de la combustion hors du calorimètre aux appareils d'absorption. Tout d'abord le courant gazeux traverse un petit ballon renfermant de l'iode cristallisé, dissous partiellement dans une solution d'iodure de potassium ; la quantité d'iode se règle d'après la teneur du corps en soufre. Dans les expériences exécutées avec le sulfure de carbone il était nécessaire d'employer 11 à 12 grammes d'iode. Le volume de la solution d'iodure de potassium (à 10 °/₀) s'élevait à 30 centimètres cubes. Après que le courant gazeux a abandonné son acide sulfureux à la solution d'iode et a entraîné la plus grande partie de l'acide sulfurique à l'état de vapeur ou de brouillard, ce courant traverse un tube à boule de Liebig, renfermant une solution faible d'iode dans l'iodure de pôtassium servant de contrôle. Pour éviter complètement le nuage d'acide sulfurique le courant gazeux traverse une couche de deux centimètres de chlorure de calcium en poudre, placée dans la partie élargie du tube conduisant le gaz. Par ce moyen, l'air est complètement exempt de brouillard. Le gaz gagne alors à travers les tubes desséchants les appareils d'absorption destinés à l'absorption de l'acide carbonique comme dans les autres expériences.

Une partie du soufre se trouve alors après la combustion à l'état de solution d'acide sulfureux et d'acide sulfurique dans la chambre de combustion du calorimètre ; le reste, qui a abandonné le calorimètre sous forme de gaz acide sulfureux et vapeur d'acide sulfurique, est absorbé par la solution d'iode et transformé en acide sulfurique par oxydation. La quantité de chacun de ces quatre produits doit être particulièrement mesurée et on y arrive de la manière suivante. Après l'expérience la chambre de combustion et le serpentin du calorimètre de platine sont arrosés d'eau ; dans la solution aqueuse des deux acides on détermine la quantité d'acide sulfureux au moyen d'une solution d'iode de force connue et on l'exprime en molécules, soit s_1. On titre alors la solution avec de la soude (tous les titrages de mes travaux ont été faits à l'aide de la balance, les quantités de liquide employées étant alors déterminées d'après le poids et non d'après le volume). On représente par b la quantité d'acide en molécules. Comme pour l'oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique pour chaque molécule il se forme deux molécules d'acide iodhydrique, la quantité d'acide sulfurique qui était présente avant l'oxydation de l'acide sulfureux était :

$$s_2 = b - 2s_1$$

On détermine de même l'acide recueilli en dehors du calorimètre. Les appareils d'absorption sont ensuite vidés et les tubes rincés ; au moyen de l'hyposulfite de soude on dose la quantité d'iode libre, cette dernière est retranchée de la quantité d'iode pesée pour l'expérience et l'on trouve ainsi la quantité qui a servi à l'oxydation de l'acide sulfureux produit. Nous représenterons la différence, exprimée en molécules d'iode, par s_3 ; on a donc enfin la quantité de l'acide sulfureux formé en molécules. Pour déterminer on titre la liqueur avec une solution de soude. La quantité de liqueur ayant servi à la neutralisation, exprimée en équivalents, étant d, la quantité d'acide sulfurique original sera :

$$s_4 = d - 2s_3$$

Dans les produits de la combustion on aura donc les composants suivants :

s_1	molécules	SO^2	en solution aqueuse dans le calorimètre.
s_2	»	SO^3	
s_3	»	SO^2	en dehors du calorimètre.
s_4	»	SO^3	

La somme de ceux-ci donne la quantité totale de soufre exprimée en atomes. Maintenant si la combinaison étudiée renferme a atomes de carbone, pour 1 atome de soufre et si la combustion fournit α grammes d'acide carbonique, on peut établir la relation suivante pour la combustion du corps pur :

$$\frac{\alpha}{44 \cdot a} = s_1 + s_2 + s_3 + s_4$$

et l'on a enfin de compte dans la détermination simultanée du soufre et du carbone des produits de la combustion un contrôle de la pureté du corps employé.

La chaleur de combustion du corps est calculée en supposant que les produits de la combustion sont de l'acide carbonique, de l'eau, de l'azote et des acides sulfurés gazeux ; la chaleur de combustion observée a donc besoin de quelques corrections. La chaleur d'absorption de l'acide sulfureux est pour une molécule de 7 700 calories. L'effet thermique de l'oxydation des acides gazeux sulfurés et de la dissolution de l'acide sulfurique formé dans l'eau (SO^2,O,Aq) est de 71 330 calories pour une grande quantité d'eau ; ici par suite de la quantité d'eau limitée

il est de 69 000 calories. La vapeur d'acide sulfurique pourrait bien être envisagée comme hydrate d'acide sulfurique, l'effet thermique pour sa formation à partir du gaz sulfureux est de 53 430 calories. La chaleur de combustion observée est donc

$$7700 \text{ cal. } s_1 + 69000 \text{ cal. } s_2 + 53430 \text{ cal. } s_4 = P$$

plus grande que la valeur théorique.

Combinaisons azotées. — Le cyanogène et l'acide cyanhydrique ont été brûlés à l'état de gaz ; l'acide cyanhydrique peut être facilement gazéifié à l'aide d'une petit equantité d'azote à la température ordinaire. Les gaz sont introduits dans le gazomètre à mercure et brûlés comme à l'ordinaire.

La combustion d'éthers comme l'azotate d'éthyle s'opère avec production d'acide azotique ; pour une molécule d'éther, il se produit 0.047 molécules de Az^2O^5Aq. Comme la formation Az^2O^5 en solution aqueuse à partir de l'azote, l'oxygène et l'eau développe, d'après mes recherches 29 820 calories, on doit diminuer le résultat direct de l'expérience de $0{,}047 \times 29\,820$ calories ou 1 400 calories, pour avoir la chaleur qu'une combustion normale, sans formation d'acide azotique, devrait développer.

La combustion du nitrométhane, de même que celle des autres combinaisons de ce groupe, fut conduite comme d'habitude ; le corps fut gazéifié dans le brûleur universel en même temps qu'il était soumis à un échauffement convenable. Dans la combustion il se forme toujours une quantité notable d'acide azotique qui se condense dans la chambre de combustion ainsi que du bioxyde d'azote qui est conduit avec les autres produits de la combustion aux appareils d'absorption et se trouve retenu par les tubes à l'acide chromique et acide sulfurique. La chaleur de combustion observée a besoin d'une correction par suite de la formation de ces oxydes d'azote. Comme nous l'avons dit à propos de l'azotate d'éthyle, la quantité de chaleur correspondant à la formation de 1 molécule Az^2O^5Aq est de 29 820 calories, pour chaque molécule d'azote qui forme avec l'oxygène et l'eau de l'acide azotique. Par contre on peut négliger l'effet thermique dû à la formation du bioxyde d'azote, car celui-ci est faible (— 4 000 calories pour chaque molécule d'azote).

UN NOUVEAU SYSTÈME DE RHÉOSTAT POUR ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

Par **M. G. Pascalis.**

Jusqu'ici on utilisait pour les analyses électrolytiques les rhéostats ordinaires à résistances en fils métalliques ; mais on sait comme ils sont encombrants dès qu'on les veut un peu sensibles et doués d'un champ d'action assez étendu pour répondre à la généralité des besoins de l'analyse électrolytique. De plus, ils sont extrêmement altérables par les gaz et vapeurs qui souillent toujours l'atmosphère des laboratoires. Il s'agissait donc d'établir un appareil, qui sans avoir les défauts précités, réunit néanmoins toutes les qualités que comporte cette application spéciale. Le nouveau dispositif breveté, à la suite d'études poursuivies en commun avec M. Grésy, résout le problème d'une façon si simple et si complète qu'il ne peut manquer d'être accueilli avec empressement dans les laboratoires où l'analyse électrolytique est utilisée.

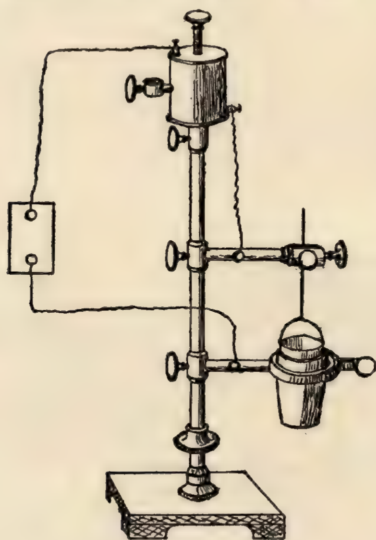


Fig. 1.

Son volume réduit à fort peu de chose, est celui d'un cylindre de 50 à 60 millimètres de diamètre et 80 à 100 millimètres de haut : il ne présente à l'atteinte des vapeurs répandues dans l'atmosphère qu'une surface extérieure bois et métal oxydé et 2 petites bornes de prise de courant auxquelles se fixent les fils conducteurs.

Le réglage s'obtient par la rotation d'un bouton en ébonite qui permet de faire varier le courant de 0 à 1 ampère par 1/10 sous un voltage de 4 à 6 volts, suivant que l'électrolyte est ou non dans le circuit.

L'appareil peut se placer sur la tige même du support d'électrolyse au moyen d'une douille à vis située à sa partie inférieure, comme le montre la figure.

On voit donc qu'à tous les points de vue que nous avons signalés en commençant, cet appareil constitue un progrès considérable sur les rhéostats ordinaires à fils métalliques Il est appelé croyons-nous à un très grand succès dans les laboratoires d'électrolyse où il vient combler une lacune.

DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE ABSOLU DU BISMUTH

Par **M. G.-D. Hinrichs.**

La débâcle du système de Stas, exposé dans une note précédente (1), devra disposer le chimiste à prendre en considération les poids atomiques dont il fait usage dans la réduction de ses analyses quantitatives ; car les meilleures déterminations expérimentales seront nécessairement faussées quand on les déduit par des poids atomiques erronés.

Même les déterminations récentes de poids atomiques ont été déduites par l'usage des valeurs de Stas. Donc presque tous les poids atomiques officiels ont été faussés de cette manière. Dans une note insérée dans les *Comptes Rendus*, tome CXXXI, p. 34-36 en **1900**, j'ai donné des exemples d'erreurs de ce genre.

Pour sortir de ce labyrinthe d'erreurs, je voudrais bien soumettre à l'attention des chimistes *les poids atomiques absolus* que j'ai déterminés directement des analyses des chimistes du XIXe siècle ; voir mon ouvrage *The Absolute Atomic Weights*, Saint-Louis, **1901**, vol. in-8, pp. XVI-304, 3 planches, avec portrait de Berzélius.

Comme exemple, je demanderais la permission de présenter la détermination du poids atomique absolu du bismuth (*L. c.*, p. 237) en ajoutant ici les dernières analyses du Dr Lothar Birckenbach faites sous la direction sagace et expérimentée du Prof. A. Gutbier, à l'Université d'Erlangen (2).

La méthode analytique employée est l'oxydation du métal par l'acide azotique, suivie de l'équation du nitrate, donnant l'oxyde Bi^2O^3. Dans quelques-unes des expériences on a aussi réduit une partie de cet oxyde par l'hydrogène. En tout cas, on a déterminé par la pesée le poids du métal et le poids de son oxyde. Donc l'expression numérique de chaque détermination est simplement et seulement *le rapport analytique* obtenu en divisant le poids du métal par le poids de son oxyde. Ce rapport nous l'avons calculé avec cinq décimales ; c'est la limite de précision actuelle.

Renvoyant à la publication citée pour les détails chimiques, nous présenterons ici les résultats numériques de toutes les analyses faites pendant le dernier demi-siècle.

Notre méthode de recherche

Tout chimiste sait que les poids atomiques des éléments chimiques s'approchent d'assez près de nombres entiers. Même les valeurs de Stas pour l'azote s'approchent jusqu'à 0,04 ou 0,05 du nombre entier 14, pour $O = 16$.

Ce fait général offrit *deux méthodes* de recherche au chimiste, dont l'une est la méthode choisie par Stas, l'autre a été introduite par nous. Il faut préciser ces deux méthodes.

I. *Méthode de Stas.* — Les moyennes des valeurs données par les analyses donnent de petits *écarts* (0,04 ou 0,05 pour l'azote) des nombres entiers ; le chimiste accepte ces valeurs comme exactes. Alors les poids atomiques cesseront d'être commensurables et l'unité de la matière devient une chimère.

Mais chaque chimiste trouve d'autres valeurs (3), ne concordant pas du tout avec les valeurs précédemment acceptées. Ces valeurs nouvelles étant usitées dans la détermination du poids atomique d'autres éléments, fournissent de nouvelles valeurs discordantes. La confusion s'accroît, et les chimistes désespérant d'y comprendre quelque chose, s'abandonnent à un comité international, lequel proclame les valeurs des poids atomiques annuellement. Cette manière de décréter des valeurs fondamentales de la nature n'a pas été tirée du Moyen Age, mais est bien d'aujourd'hui. Après avoir fonctionné quelques années, on a dû admettre la fausseté d'une valeur essentielle et la débâcle de tout le système est devenue manifeste.

II. *Méthode Hinrichs.* — Toute opération chimique a une limite de précision ; les *rapports analytiques* pour la même opération chimique ne sont point identiques. *Même les moyennes* ne sont point des valeurs vraies ; car elles donnent des valeurs différentes d'après la méthode chimique usitée. Ces différences ont été reconnues sous le nom *d'erreurs constantes* de la méthode chimique (4). Par exemple, pour le bismuth la moyenne des rapports analytiques obtenue

(1) *Moniteur scientifique*, **1906**, p.

(2) *Ueber das Atomgewicht des Wismuths.* Inaugural Dissertation, Erlangen, **1905**, 64 p., vol. in-8.

(3) Stas en a fourni trois pour l'azote seul (Voir la note précédente).

(4) Comment Berzélius a tourné cet obstacle, voir ses *Självbiografiska Anteckningar*, édit. Söderbaum, Stockholm, **1901**, p. 49 et aussi : Sebelien, *Beiträge*, Braunschweig, **1884**, p. 13. Aussi mes *True At. Wghts*, **1894**, p. 16.

par l'oxydation du métal est un peu moindre que la moyenne obtenue par la réduction de l'oxyde. Il paraîtrait donc impossible d'obtenir jamais les valeurs vraies des poids atomiques par les procédés de l'analyse chimique.

Mais imitant un peu les méthodes astronomiques d'approximation successives ou de la variation des constantes, acceptons les valeurs en nombres entiers comme une première approximation ; c'est-à-dire, en cas de l'azote 14, en cas du bismuth 208. Appelons ces nombres « standard values » (*Absolute Atomic Weights*, p. 59) ou *valeurs étalons*, et tâchons de trouver les *écarts*, les petites valeurs exactes qu'il y faudrait ajouter pour obtenir les *valeurs vraies* des poids atomiques.

Dans cette manière d'opérer, il n'y a pas cumul d'erreurs ; l'erreur du poids atomique de l'azote ne peut affecter la valeur du poids atomique du thallium comme il est arrivé dans le passé (1).

Opérant de cette manière, nous avons démontré que tous ces prétendus écarts tombent au-dessous de la limite de précision actuelle des déterminations expérimentales. Donc, les nombres entiers, les valeurs étalons (standard values), sont bien les vrais poids atomiques et devront être retenus comme tels jusqu'au jour où l'analyse chimique démontrera positivement qu'il y a réellement tel écart vrai.

Cette méthode se trouve exposée dans mes notes insérées dans les *Comptes Rendus* de **1892** à **1894**, dans mes *True Atomic Weigths* de **1894** et sous une forme plus simple et plus complète dans mes *Absolute Atomic Weights* de **1901**. Dans cet ouvrage on trouvera aussi une recherche expérimentale assez étendue sur les moyennes, l'erreur probable des moyennes, et d'autres sujets que l'on a introduits dans la détermination des poids atomiques dans le passé sans entendement réel et d'où il y a résulté beaucoup de confusion.

La valeur du poids atomique du bismuth est certainement (2) très près du nombre 208, pour $O = 16$. Prenons cette valeur Bi 208 comme étalon de comparaison et le *rapport atomique* de la réaction usitée sera :

$$\frac{Bi^2}{Bi^2O^3} = \frac{416}{464} = 0{,}89655.$$

De plus, on trouve aisément que pour toute variation du poids atomique du bismuth le rapport atomique variera proportionnellement en unités de la cinquième décimale comme il suit :

Poids atomique	1	0,1	0,01	0,001
Rapport atomique	45	4,5	0,45	0,045

Le *signe* de ces deux variables est le même ; l'accroissement du poids atomique produit un accroissement du rapport atomique. Par exemple, si le rapport était 0,9 au-dessus de la valeur donnée pour Bi = 208, le poids atomique serait 208,02. Par cette relation simple on peut toujours convertir les écarts du rapport en écarts du poids atomique. *Mais il faut bien observer que les rapports analytiques sont l'expression immédiate de l'expérience ; donc on ne doit jamais pousser la précision du poids atomique au delà de la précision réelle des rapports analytiques, car alors la précision du poids atomique deviendrait purement fictive et imaginaire.* Voir l'exemple donné dans la note précédente relatif à la valeur probable du poids atomique de l'azote proposé par M. Guye.

Exposé des résultats analytiques

Ayant donné un aperçu de notre méthode, nous pouvons examiner les données des analyses chimiques. La table suivante contient toutes les pesées faites, dans leur ordre chronologique. Nous avons ajouté le *rapport analytique* de ces données de l'expérience, et aussi *l'excès analytique* de ce rapport comparé avec le rapport atomique 0,89655 calculé pour Bi 208 ; cet excès analytique est exprimé en unités de la cinquième décimale. Pour éviter l'usage encombrant des signes algébriques, nous ajoutons les mots *haut* et *bas* pour indiquer que le rapport analytique est *au-dessus* au *au-dessous* du rapport atomique. Pour faciliter les renvois nous avons usité un numéro d'ordre unique, précédant le numéro d'ordre usité par les chimistes individuels auxquels on doit ces analyses.

---

(1) *Absolute Atomic Weights*, **1901**, pp. 120-137.

(2) Seulement les déterminations électrolytiques de Classen (1889) s'en écartent ; mais Gutbier a démontré par l'usage du métal identique fourni par Classen lui-même que les résultats de Classen sont erronés. Voir la *Dissertation* citée, p. 47, p. 54 et p. 56-58.

Table des résultats des analyses

Numéro d'ordre		Poids trouvé — Métal	Poids trouvé — Oxyde	Rapport analytique	Excès analytique
		E. R. Schneider, 1851.			
		Série I. — Oxydation.			
1	1	7,7975	8,6975	0,89652	3 bas
2	2	10,1785	11,3495	682	27 haut
3	3	12,4040	13,8370	644	11 bas
4	4	5,6420	6,2945	634	21 bas
		Série II. — Réduction.			
5	5	4,3295	4,8290	0,89656	1 haut
6	6	6,2515	6,9720	666	11 haut
7	7	3,1760	3,5425	654	1 bas
8	8	5,1900	5,7890	653	2 bas
		E. R. Schneider, 1894 (1). — Oxydation.			
9	1	5,0092	5,5868	0,89662	7 haut
10	2	3,677	4,1016	648	7 bas
11	3	7,2493	8,0854	659	4 haut
12	4	9,2479	10,3142 (2)	661	6 haut
13	5	6,0945	6,7979	653	2 bas
14	6	12,1588	13,5610	660	5 haut
		Gutbier-Birckenbach, 1904. — A. Oxydation.			
		Série I. — Métal pur.			
15	1	9,63259	10,74328	0,89664	9 haut
16	2	10,41101	11,61288	651	4 bas
17	3	10,97914	12,24528	660	5 haut
18	4	10,1199	11,2880	652	3 bas
		Série II. — Métal purifié par la méthode Classen.			
19	5	18,96770	21,15541	0,89659	4 haut
20	6	11,99601	13,38001	656	1 haut
21	7	27,23022	30,37392	650	5 bas
22	8	24,0817	27,86431	655	0 bas
		Série III. — Métal purifié par M. Classen.			
23	9	10,11284	11,27998	0,89646	0 bas
24	10	28,35991	31,63053	659	4 haut
		B. Réduction.			
		Série IV. — Même métal que la série I.			
25	1	1,30751	1.45827	0,89665	10 haut
26	2	1,90461	2,12432	657	2 haut
27	3	2,6918	3,0021	664	9 haut
		Série V. — Même métal que la série II.			
28	4	1,8840	2,1012	0,89663	8 haut
29	5	2,70620	3,0182	663	8 haut
60	6	1.71171	1,9091	661	6 haut

(1) Travail remarquable fait en réponse aux résultats de l'électrolyse de M. Classen ; voir *supra*.
(2) Correction faite de l'errata dans la Dissertation, p. 12.

VALEURS MOYENNES

					Range (1)	Procédé
1- 4.	Schneider, 1851	0,89653	2	bas	84	Oxydation
5- 8.	» , 1851	657,3	2,3	haut	13	Réduction
9-14.	» , 1894	657	2	haut	14	Oxydation
15-18.	Gutbier , 1904	656,7	1,7	haut	13	»
19-22.	» , 1904	655	0		9	»
23-24.	» , 1904	652,5	2,5	bas	13	»
25-27.	» , 1904	662	7	haut	8	»
28-30.	» , 1904	662,5	7,3	haut	2	»

RÉSULTATS GÉNÉRAUX

Par oxydation. —	1- 4.	Schneider	653	2 bas
	15-24.	Gutbier	655	0
Par réduction. —	5- 8.	Schneider	657	2 haut
	25-30.	Gutbier	662	7 haut

Auteurs	Numéros	Rapport	Excès
Schneider, 1851	1- 8	0,89655	0
» , 1894	9-14	657	2 haute
Gutbier , 1904, I	15-18	656,7	1,7 haute
» , 1904, II	19-22	655	0
» , 1904, III	23-24	652,5	2,5 bas

L'*excursion* ou la variation des rapports analytiques en unités de la cinquième décimale (*Range*) est de :

	Numéros	Extrêmes
Schneider, 1851	1- 4	48, de 27 haut à 21 bas
» , 1851	5- 8	12, de 11 » à 2 »
» , 1894	9-14	14, de 7 » à 7 »
Gutbier, 1904	15-24	18, de 9 » à 9 »

Pour les quatre premières déterminations de Schneider (1851), l'excursion était très haute ; pour les quatre suivants l'excursion était modérée mais asymétrique, les excès positifs prédominants parce que le procédé était une réduction.

Pour les déterminations récentes (de 1894 et 1904) l'excursion était modérée, soit 16 et également haute et basse, soit 8 unités de la cinquième décimale.

Cette circonstance donne un haut poids à la valeur moyenne de telles déterminations. Cette conclusion est renforcée par la distribution des excès analytiques d'après leur valeur numérique :

Excès	Totaux	Numéros des déterminations	
		Haut	Bas
0, 1, 2	6	22, 5, 20	7, 8, 13
3, 4	5	11, 19, 24	16, 18
5, 6	4	12, 14, 17	21
7, 8	2	9	10
9, 10	2	15	23
11, 12	1	6	0
Au-delà	0	0	0

On voit que les excès analytiques sont presque symétriques et distribués d'après les lois de la probabilité ; les excès petits étant plus nombreux que les excès plus grands. La même circonstance s'obtient quand on range les excès par quatre :

Excès de	0 à 4	5 à 8	9 à 12	Au-dessus 12
Nombre de cas	11	6	3	0

(1) Range = Excursion totale des rapports analytiques en unités de la cinquième décimale. Pour les moyennes on a dû supprimer la sixième indiquée.

D'après tous ces faits généraux représentés ici par des nombres sur les moyennes et les excès analytiques, il est évident que *les excès analytiques* sont distribués à peu près très symétriquement des deux côtés de la valeur 0, et décroissent rapidement en fréquence avec l'accroissement de l'excès analytique.

La vraie valeur du rapport analytique est donc identique avec le rapport atomique calculé pour Bi = 208 ; c'est-à-dire, *le poids atomique absolu du bismuth est de* 208 *exactement.*

Tâchons encore de déterminer la moyenne des excès analytiques. Dans notre sommaire par auteurs, nous trouvons que la moyenne pour les huit déterminations de Schneider de 1851 est zéro, dont le poids atomique 208. Mais ces déterminations montraient une forte excursion, quoique presque égale dans les deux sens.

Les six déterminations de Schneider de 1894, donnent comme excès moyen 2 nombres hauts, auquel correspondrait 204,04.

Les trois séries de Gutbier-Birckenbach donnent les excès moyens :

I	1,7 en dessus	II. . . 0	III. . . 2,5 en dessous
Numéros.	15-18	19-22	23-24
Nombre	4	4	2

Mais on voit que l'excès total pour la

Série I est 4 fois 1,7, soit	6,8 en dessus
Série III est 2 fois 2,5, soit	5,0 en dessous

donc, pour les deux séries I et III, on a un excès 1,8 en dessus pour six déterminations, soit en moyenne 0,3 seulement, ce qui est 2/3 de 0,45, la valeur correspondant à 0,01 dans le poids atomique. La moyenne pour les séries I et III serait donc Bi = 208,007.

Représentation graphique

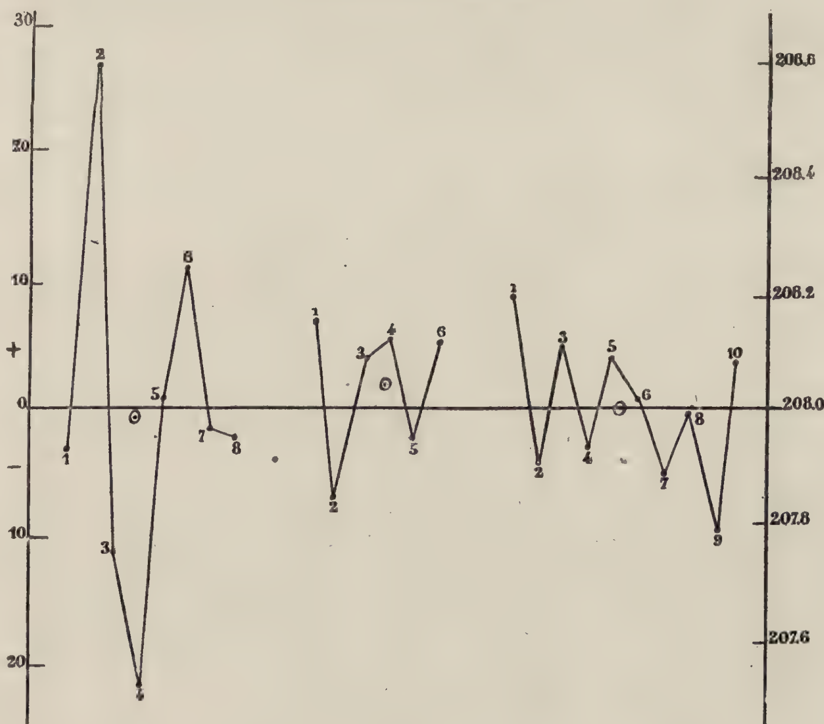


Fig. 1

Déterminations de 1 à 8. — Schneider, 1851
» de 1 à 6. — Schneider, 1894
» de 1 à 10. — Gutbier et Birckenbach, 1894

Comme pour la série II l'excès analytique est 0, on voit que l'excès moyen pour les trois séries I, II, III de Gutbier est 1,8 divisé par le nombre 10 de détermination, soit 0,18 seulement ; cette valeur est 2/5 de 0,45 à laquelle correspond l'excès 0,01 du poids atomique. Donc l'excès analytique moyen des dix déterminations de Gutbier par oxydation donnerait la valeur 208,004 pour le poids atomique du bismuth.

Mais toutes ces petites valeurs moyennes de l'excès analytique n'ont point de sens réel, parce qu'*elles sont au-dessous de la limite de précision des analyses elles-mêmes*. Ce ne sont pas des valeurs déterminées et réelles, mais simplement des quantités imaginaires, au-dessous de la limite des déterminations expérimentales.

Comme on n'a pu déterminer aucune valeur précise marquant un excès analytique fixe et défini, et comme tous les excès individuels observés s'arrangent d'après les lois de probabilité symétriquement au-dessous et au-dessus et très à près de la valeur 0,89655 du rapport atomique pour Bi 208, ce rapport atomique est démontré être le vrai rapport analytique représenté par toutes les analyses par oxydation faites jusqu'à ce jour.

Donc 208 est exactement le poids atomique absolu du bismuth ; l'ensemble des déterminations existantes établit qu'il ne peut y avoir un écart de 0,005 de cette valeur 208.

Toutes ces relations numériques deviennent plus claires par une représentation graphique, que nous fournirons prochainement avec une note dans laquelle cette méthode sera appliquée à tous les éléments pour lesquels on a des déterminations analytiques assez précises.

La figure (p. 173) facilitera l'étude de toutes ces déterminations et de leurs relations mutuelles, nous avons représenté chaque détermination par un point (numéroté). La distance à l'abscisse prise pour poids atomique, égal à 208,0, est égale à l'*excès analytique* dont l'échelle est indiquée sur l'ordonnée (±). La moyenne de chaque série est marquée par un point cerclé.

Sur la ligne de base des valeurs correspondantes du poids atomique sont indiquées.

On voit comme l'excursion des quatre premières déterminations de Schneider était grande, et comme les oscillations des déterminations pendant les dernières dix années ont été presque égales en haut et en bas, généralement au-dessous de 5 dans la cinquième décimale. Donc la ligne médiane, pour laquelle l'excès analytique est 0, correspondant au poids atomique exactement égal à 208, est bien le lieu de la valeur vraie déterminée par toutes les expériences,

De plus, on voit que les moyennes sont si près de la médiane que leur distance est au-dessous de la précision des expériences elles-mêmes.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE PHOTOGRAPHIQUE

PERMETTANT D'OBTENIR DES PRÉPARATIONS SENSIBLES NOIRCISSANT DIRECTEMENT À LA LUMIÈRE ET NE CONTENANT PAS DE SELS D'ARGENT SOLUBLES

Par **MM. Auguste** et **Louis Lumière**.

Tous les papiers photographiques dits par noircissement direct, préparés jusqu'à ce jour, renferment un excès de sels d'argent solubles, sans lequel l'action de la lumière ne se manifeste que d'une manière pratiquement insuffisante.

Ces sortes de papiers, depuis le papier salé et le papier albuminé d'autrefois, jusqu'aux genres citrate, celloïdine, etc., en usage actuellement, ont été et sont encore très répandus parce qu'ils ont le grand avantage de permettre l'examen de l'épreuve pendant le tirage et d'arrêter son impression au moment opportun ; en outre, leur manipulation ne nécessite pas l'emploi d'un laboratoire obscur.

Mais, à côté de ces avantages incontestables, ils présentent tous des inconvénients communs qui sont multiples et que nous rappelons ci-dessous :

1° Leur conservation est très limitée quel que soit le substratum de la substance sensible, collodion, albumine, caséine, gélatine. Ces matières organiques colloïdes et même la cellulose du papier tendent à réduire les sels solubles d'argent (nitrate, citrate, lactate, etc.), de sorte que ces préparations s'altèrent inévitablement au bout d'un temps plus ou moins long.

L'altération est favorisée par l'action de la chaleur et de l'humidité ; de là, la nécessité de prendre de grandes précautions dans l'emballage de telles préparations et de les utiliser à une époque rapprochée de celle de leur fabrication.

D'ailleurs, quelles que soient les précautions que l'on puisse prendre, et même dans les meilleures conditions possibles de conservation, les papiers par noircissement direct perdent en quelques semaines la fraîcheur qu'ils pouvaient avoir au moment de leur préparation et jaunissent peu à peu d'une manière inévitable.

2° Les préparations par noircissement direct exigent l'emploi de papiers très purs, exempts

surtout de particules métalliques. Malgré les progrès réalisés dans la papeterie, il est impossible d'éviter d'une manière absolue les points métalliques qui se traduisent à la sensibilisation par des taches circulaires blanches, au centre desquelles on remarque un point noir. Ces sortes de taches se présentent de temps à autre sans qu'on ait pu jusqu'ici trouver un moyen de les supprimer d'une manière complète.

3° L'emploi de composés argentiques solubles a encore l'inconvénient de déterminer fréquemment sur les négatifs la production de taches brunes par transport de ces sels sur la gélatine du cliché, quand l'humidité vient à imprégner soit le papier, soit le négatif. Lorsque le tirage d'un grand nombre d'épreuves doit être effectué sur un même cliché, il est fréquent de constater ces taches, surtout en hiver si l'impression s'effectue à l'extérieur.

4° Un autre inconvénient des préparations à base de sels argentiques solubles réside dans la facilité avec laquelle elles donnent lieu à la production des taches de sulfure d'argent provenant de traces d'hyposulfite de soude qui peuvent être apportées par des cuvettes mal rincées ou par les mains de l'opérateur lorsqu'il n'a pas pris la précaution de se laver d'une façon parfaite.

5° Enfin, les papiers par noircissement direct sont peu sensibles et fournissent des épreuves qui manquent de demi-teintes, principalement quand les négatifs employés sont un peu trop intenses.

Tous ces inconvénients sont liés à une cause unique : la présence dans la couche sensible de sels d'argent solubles, et on conçoit l'intérêt considérable qui s'attachait à la découverte d'une méthode permettant la suppression de ces sels solubles dans ces sortes de papiers sensibles.

Dans le but de résoudre cette difficulté, nous avons étudié méthodiquement l'action d'un grand nombre de substances sur le chlorure d'argent.

Nous avons remarqué, tout d'abord, que les substances réductrices en général, favorisent le noircissement des sels haloïdes d'argent et plus spécialement du chlorure ; mais l'influence de ces réducteurs varie dans une large mesure suivant la nature de la fonction chimique qui communique à la molécule des propriétés réductrices. Ainsi, par exemple, les amines aromatiques n'exercent qu'une influence peu marquée sur le noircissement du chlorure d'argent, tandis que les phénols paraissent jouir d'une activité bien plus considérable.

Nous avons constaté aussi que les diphénols et les triphénols sont plus actifs que les corps qui ne possèdent qu'un seul hydroxyle et parmi les phénols polyatomiques, c'est la résorcine qui semble être la substance de choix pour l'application qui nous intéresse.

Une autre classe de corps réducteurs peut encore permettre de réaliser le noircissement direct du chlorure d'argent par la lumière. Nous voulons parler de sels minéraux provenant d'éléments capables de fournir des sels à deux degrés d'oxydation, et à la condition de les utiliser dans leurs composés au minimum. Par exemple, les sels manganeux, les nitrites, les arsénites sont susceptibles de fournir des résultats intéressants.

Ces différentes substances réductrices peuvent être employées, soit avec des émulsions de chlorure d'argent dans la gélatine renfermant les sels de la double décomposition qui a donné naissance au sel haloïde d'argent insoluble, soit encore avec des émulsions lavées ne renfermant que du chlorure d'argent pur.

La même action se manifeste lorsqu'on remplace la gélatine formant le substratum de la substance sensible par d'autres matières colloïdales telles que la caséine, l'albumine, le collodion, etc.

La méthode nouvelle que nous avons ainsi créée et que nous avons brevetée, conduit à des résultats qui ne le cèdent en rien à ceux que fournissent les meilleurs procédés de tirages directs employés jusqu'ici, sans présenter les inconvénients de ces derniers. Elle nous semble donc devoir prendre une grosse importance dans l'industrie des papiers photographiques.

Nous avons mis à profit ces propriétés nouvelles en préparant un papier photographique auquel nous avons donné le nom d'*Actinos*, et qui présente les avantages suivants :

Il se conserve indéfiniment avec toute la fraîcheur qu'il possède au moment de sa fabrication. Même s'il est placé dans des conditions d'humidité et de température défavorables, il ne paraît pas subir d'altération.

Si le papier vient à se coller accidentellement en certains points sur le cliché, lorsque l'atmosphère est humide, il n'en résulte aucun dommage pour le négatif qui ne montre dans aucun cas les taches brunes que donnent couramment les papiers par noircissement direct, dans ces circonstances.

Il ne donne pas les taches brunâtres si fréquentes dans les papiers par noircissement direct lorsque ces papiers sont mis en contact de traces d'hyposulfite.

La sensibilité de ces émulsions nouvelles est plus grande que celle des papiers dits au citrate, et il en résulte que les demi-teintes sont rendues plus fidèlement, sans dureté, même avec des négatifs heurtés.

La plupart des formules de virage et fixage séparés ou combinés, en usage, peuvent être appliquées au traitement du papier *Actinos*.

Enfin, nous avons pu couler cette préparation sensible sur des supports les plus divers, notamment sur des papiers recouverts de poudres métalliques et nous avons ainsi obtenu des effets d'une grande originalité.

INFLUENCE DES TEMPÉRATURES PROVOQUÉES PAR L'AIR LIQUIDE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET AUTRES DU FER ET DE SES ALLIAGES

Par **Sir James Dewar** et **Robert Abbott Hadfield** (1).

Comme certains alliages de fer ont montré des résultats anormaux dans leurs propriétés physiques aux températures ordinaires, il a nous a paru utile d'établir l'effet exact des très basses températures sur ces métaux et c'est pourquoi on a exécuté une série d'essais sur du fer type et sur du fer allié à d'autres éléments, les spécimens ont été choisis dans une grande collection possédée par M. Hadfield et qui se trouve aux usines Hecla de Sheffield (2).

Au cours de nos essais (nous avons expérimenté sur plus de cinq cent témoins), nous donnerons la description détaillée de nos travaux dans une monographie qui paraîtra ultérieurement. En attendant, nous soumettons les résultats les plus importants à la Société royale.

Pour nos essais, les échantillons de fer furent prélevés dans des barres forgées et les alliages de fer furent façonnés sous forme de lingots coulés de 2 pouces 1/2 carrés (soit 15,6 cm^2 environ). On les chauffa soigneusement à la température voulue de forgeage et ils furent amenés à la forme d'une barre de 1/4 de pouce de diamètre (soit 6,25 mm.) et dans ces barres, on tourna des barreaux ronds de 0,18 pouce de diamètre (soit 4,7 mm.).

Les barres furent essayées, au Laboratoire de l'Institution royale, à une machine hydraulique, semblable en principe à celle décrite dans les *Proceedings* de l'Institution royale de 1894, mais qui était munie des dispositifs nécessaires pour rompre les spécimens immergés dans l'air liquide.

Les présentes recherches ont confirmé pleinement les conclusions annoncées par l'un des auteurs dans son discours lu, en 1894, devant la Société et relatif aux usages scientifiques de l'air liquide et dans lequel les résultats d'essais de fils métalliques et de métaux fondus aux basses températures furent discutés. Les résultats des séries d'essais actuelles corroborent les conclusions précédemment énoncées. C'est-à-dire que tous les métaux communs et alliages augmentent de ténacité aux basses températures et que la ductilité augmente ou diminue et que, en outre, l'augmentation de ténacité est due à la basse température seule et ne paraît qu'avec elle.

Résultats des basses températures sur les fers. — Le premier spécimen examiné fut un fer au bois de Suède, ce métal avait une composition se rapprochant le plus de celle du fer pur. L'analyse de ce spécimen donna C = 0,045 ; Si = 0,07 ; S = 0,005 ; P = 0,004 ; Mn trace ; Fer = 99,82 %. Ce fer, après un recuit soigné, donna 20 tonnes de résistance par pouce carré (soit 32 kilogrammes par millimètre carré) et 20 % d'allongement à la température ordinaire ; après refroidissement dans l'air, la ténacité s'éleva à 38 tonnes (soit 61 kilogrammes par millimètre carré) avec un allongement nul. Un autre spécimen, après trempe à 650° C., puis de nouveau à 600° C. dans l'eau, montra les mêmes résultats une fois immergés dans l'air liquide. Deux autres spécimens à l'état mou recuit et un troisième après un traitement thermique spécial, montrèrent des propriétés semblables. Les spécimens immergés dans l'air liquide et revenus à la même température qu'avant leur essai, montraient exactement la même ténacité et le même allongement qu'avant refroidissement et cela prouve que la fragilité est entièrement une fonction de la température.

Plusieurs éprouvettes furent trempées dans l'air liquide après avoir été chauffées à des températures de 600° C., 800° C. et 950° C., puis revinrent à la température ordinaire et furent essayées. On pouvait s'attendre à ce qu'avec cet extraordinaire refroidissement, on dut obtenir une trempe considérable, mais chose singulière, tandis que, pratiquement, la ténacité fut la même dans chaque cas, la ductilité fut plutôt améliorée que réduite.

Il faut noter que les éprouvettes trempées aux hautes températures dans l'air liquide restaient rouges dans l'air liquide plus longtemps qu'on pouvait s'y attendre. Pour déterminer la dureté de ces fers de Suède, on fit une série d'essais par la méthode de Brinell (3) qui montrèrent que la dureté augmentait de près de 200 % par trempe dans l'air liquide. Les éprouvettes, quoique sûrement beaucoup plus raides qu'à la température normale, peuvent être limées à — 182° C. Des

(1) *Proceedings of the royal Society*, vol. LXXXIV, n° 503.

(2) Ces usines sont les plus belles et les plus vastes du monde entier au point de vue de la fonderie de l'acier, comme nous avons pu en juger personnellement. (N. D. T.)

(3) Dans cette méthode, on enfonce une bille de diamètre connu dans le métal à étudier, on mesure l'empreinte sphérique obtenue sous une pression donnée. En divisant cette pression par la surface de l'empreinte, on a un coefficient qui qualifie la dureté.

essais magnétiques montrèrent qu'il n'y a pas de changement à basse température au point de vue de la qualité.

Pour voir s'il y avait un point critique quand la ténacité augmente et la ductilité diminue, on essaya quatre éprouvettes à + 18° C. ; — 80° C., — 100° C. et — 193° C. Les résultats montrèrent nettement qu'il n'y a pas de point critique, c'est-à-dire que la décroissance graduelle de la température est accompagnée d'une augmentation graduelle de ténacité.

D'autres fers furent essayés tels que ceux de Suède L. S. S., de Bowling et de Cooke, tous montrèrent l'accroissement de ténacité et la décroissance correspondante de ductilité quand on les plongea dans l'air liquide.

Alliages de fer et de carbone. — Cette classe est d'un intérêt spécial, car les propriétés physiques de ces alliages dépendent surtout des pourcentages de carbone contenus dans l'acier. Les premiers spécimens étudiés furent ceux d'où le manganèse était absent ou seulement en très petites quantités. L'essai N° 74 (C = 0,14 ; Si = 0,08 ; Mn = 0,07 %) représente un acier très doux ; il peut être comparé au fer de Suède décrit plus haut. Pour ce spécimen, la ténacité fut peu changée et il parut plus ductile que le fer de Suède. Un spécimen contenant C = 0,78 %, montra une augmentation considérable de ténacité dans l'air liquide, sa ductilité étant réduite à néant. Un échantillon du même métal fut refroidi dans l'air, puis revint à la température normale avant l'essai ; il montra les mêmes résultats que l'échantillon original non refroidi. On peut donc dire que l'effet produit par l'air liquide est d'un caractère physique et temporaire.

D'autres éprouvettes, les N° 115 (C = 0,83 ; Mn = 0,26 %), N° 9 (C = 0,85 ; Mn = 0,32 %), N° 10 (C = 1,09 ; Mn = 0,32 %) ; N° 13 (C = 1,23 ; Mn 0,14 %), montrèrent des propriétés ordinaires à la température de l'air liquide. Des éprouvettes du N° 115 (C = 0,83 %) furent alors trempées dans l'air liquide à 700° C. et 750° C. et furent essayées ensuite à la température ordinaire. Comme dans les cas du fer de Suède, la trempe, à ces températures élevées, ne produisit pas l'effet qu'on pouvait attendre ; en fait, au lieu d'être réduite, la ductilité resta considérable 13 % pour la trempe à 700° C. et 8 % pour celle à 750° C. Des éprouvettes du N° 13 (C = 1,23 %) montrèrent le même résultat singulier après trempe à 700° et 750° dans l'air liquide. Il est certainement très remarquable qu'un échantillon contenant 1 1/4 % de carbone refroidi brusquement de 930° C. soit si peu affecté au point de vue de la ductilité. Si cet échantillon avait été trempé dans les mêmes conditions dans l'eau ordinaire ou l'huile, il n'aurait pu être limé et aurait eu une dureté extraordinaire. Ces échantillons sont autant magnétiques à — 182° C. qu'à la température normale et faciles à limer.

On essaya, parallèlement avec ces séries, des échantillons d'alliages de fer et de carbone dans lesquels le pourcentage de Mn était beaucoup plus élevé que dans les précédents ; voici leurs compositions : N° 110 (C = 0,19 ; Mn = 0,52 %) ; N° 1 (C = 0,20 ; Mn = 0,50 %) ; N° 2 (C = 0,50 ; Mn = 1,00 %) ; N° 3 (C = 0,58 ; Mn = 0,58 %) ; N° 4 (C = 0,58 ; Mn = 0,58 %) ; N° 5 (C = 0,75 ; Mn = 1,00 %) ; N° 11 (C = 1,05 ; Mn = 0,58 %) ; N° 12 (C = 1,68 ; Mn = 1,11 %). Tous ces échantillons montrèrent l'augmentation habituelle de résistance et la diminution de ductilité et bien que le spécimen N° 31 eut une teneur en carbone anormale, il ne montra aucune singularité par rapport aux autres. Dans le cas de l'échantillon N° 1, après trempe à 700° et 750° C. dans l'air liquide, on constata les mêmes résultats que précédemment, c'est-à-dire une augmentation de la ductilité.

On examina ensuite d'autres alliages variés tels que les suivants :

Fer et silicium, fer et aluminium, fer et tungstène, fer et chrome, fer et cuivre. Mais les résultats ne méritent pas de commentaires spéciaux, car ils indiquèrent l'accroissement usuel de ténacité et la chute de ductilité aux basses températures.

Fer et nickel. — Echantillon N° 45 (C = 0,26 ; Ni = 0,58 %). Bien que l'air liquide fasse doubler la ténacité, probablement à cause de la faible teneur en carbone et de la présence du nickel, l'allongement n'est pas réduit autant que dans les échantillons précédents. Ceci est important et fournit une preuve matérielle que la fragilité du fer aux basses températures peut être modifiée par un autre élément pourvu que le carbone ne soit pas en trop grande quantité. Dans un autre spécimen, le N° 46 (C = 0,14 ; Ni = 1,92 %), le nickel paraît agir énergiquement, car la ductilité à — 182° ne décroît que de 20 à 12 %, la ténacité augmentant de 34 à 59 tonnes. Dans les échantillons n°s 49 (C = 0,19 ; Ni = 3,82 %) et 50 (C = 0,18 ; Ni = 11,39 %), on peut constater l'influence remarquable du nickel car, tandis que la ténacité augmente considérablement dans chaque cas, la ductilité reste pratiquement inaltérée. La ténacité passe dans un autre échantillon, N° 54 (C = 0,16 ; Ni = 24,51 %), dans lequel le nickel est à teneur élevée, de 90 à 118 tonnes à 182° C., la ductilité n'étant réduite que de 12 à 10 %. Les spécimens n'étaient pas magnétiques à la température ordinaire et à celle de l'air liquide. Le même métal montra un accroissement de dureté de 306 à 504 dans l'air liquide.

Fer et manganèse. — Les alliages de ces deux métaux forment une classe importante. L'alliage spécial de fer et de manganèse, connu sous le nom « d'acier au manganèse », n'est pas magnétique et il est possible de fabriquer des alliages semblables même quand le fer est à un pourcentage de 87 à 88 %.

On peut obtenir de bons résultats physiques en dépassant 1 1/4 à 2 1/4 % de Mn pourvu que la teneur en carbone soit basse. De 3 à 7 %, le métal est cassant même avec peu de carbone. Au-dessus de 7 %, on obtient le métal connu sous le nom d'Era et qui peut en contenir jusqu'à 17 à 18 %. L'acier-manganèse propre est l'alliage contenant 11 à 15 % de Mn avec une teneur en carbone variant de 0,80 à 1,40 % (1).

Nous parlerons d'abord des aciers au manganèse ayant peu de carbone (au-dessous de 0,30 %). L'essai N° 14 (C = 0,08 ; Mn = 3,50 %) indique l'augmentation habituelle et la perte de l'allongement à — 182° C. et quand les échantillons sont revenus à la température ordinaire ils ne paraissent pas avoir été atteints par le refroidissement. Des témoins, Nos 15, 16 et 17 (Mn variant de 5,40 à 15,28 %) qui sont très cassants à la température ordinaire, montrent peu de modifications aux basses températures.

En ce qui concerne les alliages qui ont un haut pourcentage de carbone, plusieurs échantillons essayés contenant de 2,03 à 11,53 % de Mn avec du carbone croissant proportionnellement de 0,41 à 1,66 %, donnèrent lieu aux constatations ordinaires aux basses températures. Un échantillon intéressant le N° 26 (C = 1,23 ; Mn = 12,64 %), représentant le « Hadfields Era manganèse steel » fut examiné. A la température ordinaire, il donnait 50 tonnes de résistance et 30 % d'allongement, après immersion dans l'air liquide, il donna une petite augmentation de résistance et l'allongement diminua jusqu'à 2,5 % ; la basse température durcissait le métal.

Ce résultat est quelque peu inattendu, car il pouvait être admis que la grande ductilité de ce métal à la température ordinaire ne serait pas incompatible avec un grand allongement à basse température. Dans le traitement habituel de l'acier-manganèse, pour le durcir, on fait des chutes rapides de température de 1 000° C., tandis que dans l'air liquide, l'abaissement de température est seulement de 200° C. On répéta l'essai sur le N° 26 A, on obtint le même résultat, la ténacité à la température ordinaire était de 65 tonnes, et l'allongement de 40 %, tandis qu'à — 182° C., l'allongement tomba à rien, la ténacité restant la même (65 tonnes) (2).

D'autres échantillons de cet acier refroidis, puis revenus à la température ambiante, montrèrent à nouveau le nerf extraordinaire de ce métal, prouvant ainsi que la fragilité en est temporaire comme avec le fer de Suède et les autres aciers.

Il est certainement curieux de trouver un échantillon d'acier qui, peu d'instants avant de rompre de la façon la plus aisée, puisse encore se plier à bloc ; cette action est produite par un changement de température d'environ 200° C. Ces résultats montrent aussi que l'acier-manganèse, malgré ses particularités, ressemble aux autres à ce point de vue et est assujetti à la même loi que le fer et les aciers ordinaires. Il est encore plus curieux que l'alliage de fer-nickel-manganèse (1,41 %) décrit plus loin, diffère complètement à ce point de vue, car l'effet de la basse température est non seulement nul pour lui mais provoque un accroissement de la ductilité. Les essais à la bille sur le spécimen N° 26 montrèrent un accroissement de dureté à — 182° C. de 70 %, soit 372 au lieu de 205. Trois autres échantillons, Nos 26 E, F et G, sont intéressants parce qu'ils montrent l'influence de la trempe sur l'acier-manganèse, les trempes étant faites à 605°, 800° et 950° dans l'air liquide, les essais étaient faits à la température ordinaire. Les témoins E et F donnèrent les mêmes résultats que ceux obtenus par trempe dans l'eau froide ordinaire, à 600° et 800°, c'est-à-dire un accroissement ou non de ductilité. D'autre part, pour l'échantillon 26 G trempé à 950°, il est hors de doute que le résultat obtenu qui était de 66 tonnes pour la résistance et 38 % d'allongement est excellent, mais n'est pas meilleur que celui qu'on peut obtenir par trempe dans l'eau à 15° C. Il est important de mentionner ici que les trois échantillons E, F, G ne sont pas magnétiques à — 182° C., montrant qu'il n'y a pas de changement dans les propriétés magnétiques de l'acier-manganèse aux basses températures. Cet essai élucide un certain nombre d'erreurs qu'on trouve dans la littérature métallurgique et qui se sont produites sur cette question, à savoir qu'aucune valeur croissante ou décroissante de la température ne produit un changement marqué dans l'acier-manganèse (pourvu que cette température ne soit pas maintenue longtemps quand elle est élevée).

Alliage du fer avec deux ou plusieurs éléments. — On a examiné d'abord les alliages de fer, de nickel et de chrome, essais Nos 78 (C = 0,25 ; Cr = 0,64 ; Ni = 2,67 %) et 81 (C = 0,89 ; Cr = 2,00 ; Ni = 1,92 %).

Au premier abord, en présence de peu de carbone, le nickel montre son influence sur la nervosité, car à — 182° C. la ténacité passe de 38 à 61 tonnes, l'abaissement de l'allongement est seulement de 20 à 17 %. Dans le dernier échantillon, les effets du nickel ne sont pas aussi apparents, par suite de la haute teneur en carbone, mais l'allongement n'a pas entièrement disparu.

---

(1) M. Hadfield est l'inventeur heureux de ces alliages qui sont répandus dans le monde entier actuellement. (N. D. T.).

(2) Il est très extraordinaire que le fer métallique, quel que soit son traitement, n'arrive jamais à être aussi ductile que l'acier-manganèse traité et trempé, qui est principalement composé de fer et qui a un allongement de 40 %.

Un autre spécimen de ce dernier métal après trempe dans l'huile à 760° et à 650° dans l'eau, montra à — 182° C. un accroissement de ténacité de 81 à 105 tonnes, l'allongement étant cependant réduit de 7 1/2 % à 0. L'influence du carbone sur la fragilité se montre dans les deux cas. Dans un autre échantillon, N° 79 (C = 0,31 ; Cr = 1,80 ; Ni = 2,60 %), l'allongement n'est pas affecté restant à 15 %. Malgré la présence du chrome en quantité considérable le nickel agit par lui-même dans cet échantillon, la ténacité s'élevant de 49 à 79 tonnes. Un résultat semblable fut aussi constaté dans l'échantillon N° 107 (C = 0,17 ; Cr = 1,55 ; Ni = 3,02 %), la ténacité s'élevant à 59 tonnes et la ductilité baissant de 25 à 20 %. Dans l'essai N° 80 (C = 0,64 ; Cr = 2,01 ; Ni = 12,24 %), la très haute ténacité à la température ordinaire (115 tonnes) ne paraît pas être affectée par l'air liquide ; en d'autres termes, un acier ayant une ténacité élevée à la température normale n'est pas pratiquement affecté par l'air liquide.

Les alliages de :

Fer, nickel et silicium Fer, manganèse et chrôme Fer, manganèse et silicium Fer, chrôme et aluminium Fer, chrôme et silicium Fer, chrôme et cuivre Fer, chrôme et tungstène	n'ont montré dans l'air liquide aucunes particularités ; dans tous les cas les échantillons ont donné une augmentation de résistance et une diminution d'allongement.

Fer, manganèse, cuivre. — Essai N° 19 (C = 0,25 ; Mn = 2,01 ; Cu = 1,39 %). Cet échantillon montra une augmentation remarquable de résistance, l'allongement ne fut pas affecté par la basse température.

Il est remarquable que le cuivre qui n'est là que pour 1 1/2 % neutralise absolument l'action du manganèse qui, comme on le sait, produit la fragilité et la dureté aux basses températures.

Fer, nickel et manganèse. — Dans cette classe, on a obtenu un certain nombre de résultats intéressants. Il y a un alliage important, le N° 1109 D (C = 0,60 ; Mn = 5,04 ; Ni = 14,55 %) contenant deux éléments qui, ajoutés au fer séparément dans les mêmes proportions, provoqueraient une fragilité extrême. Mais il est curieux de dire que cette combinaison des deux donne une nervosité extrême. Cet alliage est probablement la forme du fer la plus ductile qui soit connue ; dans plusieurs cas, on obtint avec lui un allongement de 75 % à la température ordinaire. En plaçant le premier échantillon, N° 60, dans l'air liquide, le métal passa de 70 à 25 % d'allongement, la ductilité était encore grande.

C'est le premier spécimen de ce genre. Un autre essai, exécuté sur le même acier, donna le même résultat. Les propriétés magnétiques de cet alliage ne sont pas changées à — 182° C. Le 1109 D peut être considéré comme non magnétique quoique l'étant moins que l'acier-manganèse. 1109 D est beaucoup plus sensible aux changements magnétiques par la température bien que, devant un essai ordinaire, il paraisse inerte.

L'autre spécimen 61 (C = 1,00 ; Mn = 6,05 ; Ni = 17,91 %) montre une augmentation de nickel et c'est nettement à ce nickel qu'il faut attribuer le maintien de la ductilité à — 182° C., car cette ductilité n'a diminué que de 57 à 42 %. Un autre spécimen, N° 114 (C = 1,18 ; Mn = 6,05 ; Ni = 24,30), montra, pour la première fois, dans cette série d'essais, une augmenation de ductilité à — 182° C. La ténacité s'éleva de 51 à 84 tonnes et l'allongement de 60 à 67 %. C'est remarquable. Il est curieux que le pourcentage considérable de manganèse ne soit pas incompatible avec la douceur du fer qui n'est qu'à la teneur de 68 %. On ne peut admettre que le manganèse confère cette propriété au fer, car il faut se rappeler qu'un tel pourcentage de manganèse dans un alliage de fer ne contenant pas de nickel amènerait une fragilité remarquabl soit à la température normale, soit à basse température. De même un alliage de fer contenan autant de nickel et pas de manganèse, ne montre pas autant de ductilité. En face de ces apparentes anomalies, il est difficile d'offrir une explication satisfaisante de ces remarquables effets. En répétant ces essais, on eut encore de plus beaux résultats, la ductilité s'élevant de 42 à 57 %.

Les essais dans l'air liquide sur cette série (fer, nickel, manganèse), montrèrent plus clairement que les autres la remarquable nervosité et la ductilité des alliages de fer contenant 6 % de Mn et 14 à 24 % de nickel. Ils montrèrent qu'une combinaison moléculaire extraordinaire s'était produite. En d'autres termes, ces alliages particuliers ne sont pas magnétiques, possèdent la résistance électrique la plus élevée de ceux connus et sont les alliages de fer les plus ductiles connus.

Dernier groupe des métaux et des alliages. — Le premier échantillon essayé fut le N° 120, c'était du nickel forgé (C = 0,09 ; Ni = 99,27 %), représentant une excellente qualité de nickel du commerce. Il fut essayé à l'état forgé, dans l'air liquide, sa ténacité augmenta de 29 à 46 tonnes et sa ductilité passa de 43 à 51 %. On peut voir que c'est un résultat remarquable et c'est ce qui explique probablement pourquoi dans les alliages de fer-nickel et de fer, nickel, manganèse, la présence du nickel (pourvu que le carbone soit bas), empêche que la basse température nuise au fer. Il est difficile d'expliquer pourquoi il doit en être ainsi en s'appuyant sur la position similaire de ces deux éléments dans la classification chimique des éléments.

Bien que l'on ne puisse avoir un échantillon absolument pur de métal manganèse, celui-ci ne se trouvant qu'à la teneur de 98 % montre de la fragilité et, à ce point de vue, il diffère du nickel.

Cela explique bien pourquoi les alliages de fer et nickel sont remarquablement nerveux, mais ne permet pas de savoir pourquoi l'acier-manganèse qui contient 12 % de Mn est extraordinairement nerveux quand il est allié avec du fer et du carbone et trempé à haute température.

L'essai N° 131 (cuivre = 99 %) montre que, si ce métal ressemble au nickel au point de vue des résultats, la ténacité augmentant, c'est à un moindre degré, la ductilité n'étant pas matériellement affectée. Il est curieux de trouver qu'en refroidissant les métaux fer, nickel et cuivre à — 182°C. leurs qualités absolues et ultimes — si l'on peut dire — sont plus nettement mises en évidence qu'à la température normale. Les effets ici constatés expliquent mieux qu'il n'a été fait jusqu'à présent, pourquoi le nickel est si important dans les alliages de fer et de nickel ; il tend à contrecarrer la tendance constante du fer, métal sensible, à devenir fragile sous la plus faible influence. Si ces recherches mettaient en évidence ce fait important, nous serions payés de notre reine.

De ces résultats, il semblerait que le cuivre peut être un métal utilisable pour les alliages avec le fer. Il y a cependant des difficultés à ce point de vue, en ce qui concerne le métal forgé, car les alliages de fer-cuivre ne contenant pas de manganèse sont cassants à chaud et ne peuvent être façonnés. Pour quelques raisons inexpliquées, cet alliage ne se fait pas bien, mais c'est peut-être une question de température à la fusion. A ce point de vue, ces essais suggèrent d'autres recherches et investigations.

Dans le cas de l'aluminium, Essai N° 113 (Al = 99,10 %), le métal montra une augmentation remarquable de ténacité (soit de 8 à 15 tonnes), l'allongement était quadruplé (de 7 à 27 %).

Il est singulier qu'allié au fer, il ne donne pas un pareil accroissement, c'est le contraire qui se produit. Des échantillons de cupro-nickel (Cu = 95 ; Ni = 4,85 %) et de métal de Bull, ne montrèrent que peu de changement à basse température, tandis que des échantillons de métal delta et de cupro-manganèse montrèrent une augmentation de ténacité et de ductilité. Des essais variés exécutés parallèlement à ces recherches sur la constitution, les propriétés électriques, la microstructure, les essais magnétiques, les essais de fragilité, seront publiés dans une monographie spéciale.

Conclusions générales. — Il est évident que, en ce qui concerne le fer et les alliages de fer avec cependant certaines exceptions, l'effet de la basse température est d'accroître leur résistance et de réduire leur ductilité à pratiquement zéro. Ces changements se produisent dans le fer le plus doux comme dans les aciers au carbone depuis 0,10 à 0,20 jusqu'aux hauts pourcentages,. Ainsi l'absence ou la présence du carbone dans l'acier au carbone qui ne contient pas d'autres éléments, paraissent n'avoir que peu d'influence. Pour prouver qu'il n'y a pas d'erreur dans cette constatation, on peut non seulement invoquer les essais de traction, mais les essais suivants : plusieurs barres de S. C. I. et d'acier doux furent soumises aux basses températures et essayées au marteau aussitôt après avoir été immergées. Dans tous les cas, elles montrèrent une grande fragilité, se rompant instantanément après avoir été touchées. Une autre confirmation est donnée par l'essai Brinell, la dureté de S. C. I à — 182° C. passant de 90 à 266, c'est-à-dire étant égale à celle d'un acier au carbone à 0,80 à la température ordinaire.

L'importance de la découverte de l'effet du nickel sur le fer aux basses températures sera comprise si l'on réfléchit qu'un pourcentage de nickel produit bien, comme on le sait, une amélioration des qualités et des propriétés du fer et de l'acier, dont on n'a pas établi la raison. Il semble que ces expériences peuvent donner une explication satisfaisante de ce fait. Les essais prouvent, en effet, que le fer le plus pur tel que S. C. I. contenant 99,82 % de fer devient cassant à un degré très élevé sous l'influence des basses températures, tandis que le nickel lui-même, essayé dans les mêmes conditions, a été plus amélioré qu'amoindri non seulement en ténacité, qui est celle du fer, mais en ductilité qui, pour le fer, disparaît entièrement. C'est pourquoi, s'il y a du nickel dans un alliage de fer contenant peu de carbone, il agit en empêchant la fragilité. Il peut être intéressant de constater que, à la température ordinaire, la nervosité ou la ductilité du nickel n'est pas plus grande que celle du fer.

Le fer a une plus ou moins grande tendance, dans toute opération d'usinage, à sortir des « sentiers » de la ductilité et de la nervosité et à prendre une nature ou apparence cassante sous la plus légère influence. C'est pourquoi il paraîtra convenable de mélanger ce fer, à quelque élément qui masquera ou modifiera ses propriétés.

Pourquoi ne pourrait-on pas donner des explications à présent ; il est possible, par suite, que le nickel tende à empêcher la cristallisation du fer. Cette action du nickel est remarquable dans certains spécimens d'alliages, par exemple, le N° 114 qui est un alliage de fer, de 1,18 % de carbone et 24,30 % de nickel et 6,05 % de manganèse. Ici, la ductilité est extraordinaire non seulement à la température normale mais aux basses températures, probablement elle est la plus élevée reconnue pour un alliage de fer et certainement pour un alliage donnant 85 tonnes de résistance par pouce carré. Il y a 68 % de fer cependant dans cet alliage, et cependant non seulement la fragilité est éliminée à basse température, mais l'allongement, déjà grand, est considérablement accru de 10 à 38 %. Et pourtant il y a dans cette barre 6 % de manganèse qui, en combinaison ordinaire avec le fer, sans nickel, lui donne une fragilité intense. Cette combinaison triple de fer, manganèse et nickel, paraît renverser toutes les lois connues des alliages de fer.

TEINTURE

La recherche des colorants sur les fibres animales

Par **M. Arthur George Green; H. Yeoman et R. Jones**

(*Journ. of the Soc. of Dyers et Colourists*, septembre **1905**.)

Introduction

L'identification rapide d'un ou de plusieurs colorants par l'examen d'une matière textile, teinte ou imprimée avec ces produits, est un problème qui présente actuellement de grandes difficultés. Il y a 20 ou 30 ans, alors que le nombre de matières colorantes était très restreint, le simple examen de la nuance du tissu teint permettait surtout d'avoir des données suffisantes. Mais avec l'augmentation énorme du nombre de matières colorantes, et la découverte de nouveaux groupes tout entiers, l'identification des matières colorantes est rendue à la fois plus nécessaire et aussi plus compliquée, car on peut maintenant obtenir une nuance déterminée de plusieurs manières différentes. Comme la solidité d'une teinture, d'une nuance déterminée dépendra du choix convenable du colorant employé ; il en résulte que, pour le teinturier, il sera nécessaire de savoir distinguer le produit qu'il devra employer parmi ceux possédant une même nuance. De plus, il est aussi à désirer que le marchand puisse être capable de contrôler si les marchandises qu'il donne à teindre sont toujours traitées suivant un procédé identique, si des maisons différentes emploient les mêmes couleurs pour une même nuance, etc.

Il existe un grand nombre de tableaux qui ont été publié par Lange, Knecht et Lœwenthal, Rawson, Lunge, Gnehms, Hermann, etc. ; dans ces tableaux se trouvent indiquées les réactions des diverses matières colorantes avec les acides, les alcalis, le chlorure stanneux, mais jusqu'ici ce qui fait défaut c'est une marche systématique de la recherche d'un colorant, car dans une méthode de ce genre, ces tables ne peuvent être d'une grande utilité. Une telle méthode d'analyse systématique, doit pouvoir permettre de déterminer à quel groupe de colorant on a affaire tout d'abord, puis cela étant connu on devra essayer toutes les réactions particulières d'un produit, et les comparer à celles des produits se trouvant dans les tableaux. Mais la plupart du temps, le teinturier sera suffisamment renseigné lorsqu'il saura à quel groupe appartient le colorant dont il s'agit. Pour le moment, nous ne nous occuperons pas du cas de l'identification de mélanges de colorants, ce qui est une question très complexe et fort difficile, pour nous limiter exclusivement à la recherche d'un colorant unique ou à la recherche d'un mélange de colorants d'un même groupe. *Il faut pourtant* considérer qu'une marche systématique d'analyse doit également pouvoir s'appliquer par extension, à tous les mélanges possibles que l'on peut rencontrer dans la pratique. Pour cette raison, il est évident. qu'une méthode de ce genre, ne devra s'appuyer que sur les réactions chimiques caractéristiques pour chacun des groupes de colorants qui ne dépendent non pas des réactions particulières, mais généralement des différences dans la constitution chimique des produits ; on devra donc réussir à grouper des colorants de manière, à ce que des produits d'une même famille se trouvent réunis, quelle que soit leur nuance. Il y a encore une autre raison qui parle en faveur de ce procédé, c'est qu'un tel système analytique doit pouvoir renfermer tous les colorants nouveaux, que l'on découvre journellement et qui restent encore à découvrir et dont les réactions particulières ne sont encore pas décrites.

On peut diviser les colorants de deux manières différentes : soit d'après leurs propriétés tinctoriales, soit d'après leur constitution chimique.

Dans le premier cas on distingue les colorants basiques, acides, salins (ou directs), les colorants pour mordants, pour cuve, etc. ; dans le second cas, on les classe d'après le chromophore qu'elles renferment : nitroso, nitro, azo, triphénylméthane, azines, oxazines, thiazines, acridines, pyrones, anthracène, etc. La méthode d'analyse repose sur deux opérations : dans la première, on enlève la matière colorante de la fibre, c'est un procédé inverse de celui de la teinture ; dans la seconde, on emploie une modification de la méthode déjà indiquée par l'auteur en 1893, pour la recherche des matières colorantes non plus sur la fibre mais en substance. Cette méthode s'appuie sur la manière différente dont se comportent les leuco-dérivés des colorants lorsqu'on les oxyde.

Lorsqu'il s'agit des colorants en nature, la réduction est effectuée par le zinc en poudre et la réoxydation par l'air et l'acide chromique. Tandis que les dérivés nitrés, nitrosés et azoïques, sont ainsi complètement détruits par la réduction, ceux qui peuvent être considérés comme possédant une structure *orthoquinonique* donnent des leucodérivés rapidement oxydables à l'air et ceux qui renferment un noyau *paraquinonique* tout en étant stables à l'air sont réoxydés par l'acide chromique. Il reste enfin un groupe de colorants qui ne se laissent pas réduire et les dérivés anthracéniques qui sont transformés en produits bruns ou rouges sans être décolorés.

Toutes ces réactions peuvent facilement se faire sur les fibres de laine ou de soie avec cette modification que la réduction sera produite par l'hydrosulfite de sodium et l'oxydation par le persulfate de potassium. Contrairement à ce que l'on aurait pu croire, le leuco-dérivé reste fixé sur la fibre en grande partie tandis que les produits de décomposition des colorants azoïques se dissolvent et peuvent être enlevés totalement par un lavage. Il en résulte que souvent les réactions des colorants sur la fibre sont plus sensibles que sur les colorants en nature, car on n'est pas embarrassé ici par les produits d'oxydation des produits secondaires. La substitution du persulfate à l'acide chromique est très avan-

tageuse, car ce réactif est incolore. Le tableau suivant donne l'allure générale des colorants sur la fibre vis-à-vis des agents réducteurs et oxydants.

Décolorés par l'hydrosulfite			Pas d'altération	Pas de décoloration mais la nuance devient brune et la couleur primitive réapparait par l'air ou le persulfate
La couleur réapparait à l'air	A l'air, elle ne réapparait pas, mais avec CrO^3	La couleur ne réapparait plus		
Azines Oxazines Thiazines Indigo	Groupe du triphenyl-méthane	Nitro, nitroso et azoïques	Pyrones Acridines Quinoléine, thiazol Quelques couleurs anthracéniques	La plupart des colorants anthracéniques

Ayant ainsi déterminé le groupe auquel appartient le colorant et ses réactions chimiques, en tenant également compte de sa nuance, on arrive à n'avoir plus qu'à choisir, entre un petit nombre de matières colorantes très voisines. Pour faire ensuite ce choix on pourra se servir des réactions de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré. Comme confirmation plus complète, il sera bon de comparer les nuances et les réactions particulières sur la fibre teinte, et sur l'échantillon primitif. Il faut remarquer que l'on ne peut pas arriver dans cette recherche, au même degré de précision, que celui de l'analyse inorganique, systématique, on trouvera souvent de légères variations dans le degré de certitude, mais un peu d'expérience permettra d'arriver au but. Dans les tableaux suivants, tous les groupes possibles de colorants ont été examinés, quoique dans certains cas particuliers, un grand nombre d'entre eux seraient éliminés dès le début de la recherche par suite de la nature et de la nuance du tissu teint.

Réactifs

On emploie les réactifs suivants, et il est important de s'en servir avec les concentrations indiquées:

Ammoniaque diluée (1 : 100). — 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée dans 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Ammoniaque hydroalcoolique. — 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée, 50 centimètres cubes alcool ordinaire ou méthylique, 50 centimètres cubes d'eau.

Acide acétique dilué (5 $^0/_0$. — 5 centimètres cubes d'acide glacial, 95 centimètres cubes d'eau.

Alcool dilué (1 : 1). — 50 centimètres cubes d'alcool ordinaire ou d'alcool méthylique, 50 centimètres cubes d'eau.

Acide chlorhydrique dilué (1 : 10). — 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, 100 centimètres cubes d'eau.

Soude caustique (10 $^0/_0$). — 10 grammes NaOH solide dans 100 centimètres cubes (le tout occupant le volume de 100 centimètres cubes).

Hydrosulfite A. — Une solution à 10 $^0/_0$ d'hydrosulfite NF (Meister), ou d'hydraldite (Cassella), c'est-à-dire du composé provenant de l'action de l'aldéhyde formique sur l'hydrosulfite de soude.

Dans la plupart des cas cette solution sera employée ; elle est légèrement alcaline. Souvent, lorsque la réduction est trop lente (jaunes azoïques), il est nécessaire d'employer une solution plutôt acide. C'est la solution B.

Hydrosulfite B. — Obtenue en acidifiant 200 centimètres cubes de la solution A par 1 centimètre cube d'acide acétique cristallisable.

Persulfate. — Solution saturée à froid.

Acétate de sodium (5 $^0/_0$). — 5 grammes d'acétate cristallisé, 100 centimètres cubes d'eau.

Mode opératoire

Les réactions sont effectuées dans des tubes à essais avec des morceaux du tissu teint de 4 à 5 centimètres carrés recouverts d'environ 2 à 3 centimètres du réactif. L'essai doit être fait exactement comme il va être indiqué.

L'enlèvement de la couleur de la fibre qui est appelé *stripping test* fournit une solution colorée, mais sa nuance peut induire en erreur et ne peut pas, en général, servir d'indication. En opérant avec l'ammoniaque diluée ou l'acétate de sodium, le morceau du tissu est mis dans un tube à essais avec un morceau plus petit de coton mercerisé (en tissu) et on fait bouillir pendant le temps prescrit dans les tableaux. Si la nuance de l'échantillon primitif est pâle, on prendra un morceau de tissu plus grand que 4 à 5 centimètres carrés, et le morceau de coton sera au contraire diminué. L'ammoniaque diluée est remplacée par l'ammoniaque alcoolique dans le cas des colorants violets ou noirs, car dans ces cas les couleurs sont enlevées plus difficilement. Dans les essais de réduction l'échantillon est bouilli pendant un quart de minute à une minute, avec l'hydrosulfite, puis bien rincé sous le robinet et séché sur un papier blanc pendant environ 1 heure. Avec la plupart des matières colorantes dont le leuco-dérivé est facilement réoxydé à l'air, la couleur reprend immédiatement son intensité, quelquefois il faut un temps plus long et la réaction est accélérée en exposant l'échantillon aux vapeurs ammoniacales. Si la couleur ne réapparaît pas, on fait bouillir l'échantillon avec un peu d'eau dans un tube à essais, on ajoute goutte à goutte du persulfate de potasse, en ayant soin d'éviter un excès. Si cet essai ne provoque pas la réapparition de la coloration, le colorant peut être considéré comme un azoïque. L'intensité de la coloration régénérée varie beaucoup ; tandis qu'avec certains colo-

rants la coloration revient avec son intensité primitive, avec d'autres (sans doute à cause de la plus grande solubilité de leur leuco-dérivé) elle ne réapparaît que faiblement. La safranine et ses dérivés azoïques donnent à l'oxydation une coloration violette due à la condensation de la leucosafranine avec le formaldéhyde de l'hydrosulfite NF.

Les réactions données dans les tableaux analytiques suivants ont été la plupart du temps obtenues sur la fibre de laine, mais d'après un certain nombre d'essais faits avec la soie, d'une manière comparative, il résulte qu'elles doivent être les mêmes. Au contraire, le coton et les fibres végétales demandent un traitement spécial qui sera décrit ultérieurement.

Examen des nuances jaunes et orangées (Voir tableau I).

La fibre peut être teinte avec l'une des couleurs suivantes :

1. Une acridine basique, telle que la phosphine, la Benzoflavine, la Rhéonine, le jaune d'acridine, l'orangé d'acridine, la Phosphine brevetée, etc.
2. L'auramine G et O.
3. La Thioflavine T.
4. Un colorant basique tel que la chrysoïdine, l'Orangé au tanin, la Phosphine Nouvelle, le Jaune Janus.
5. Le Jaune de quinoléine, l'Uranine, l'Orangé Eosine.
6. La Tartrazine, l'Orangé G, 2G, R, etc.
7. Le Jaune de Naphtol S, le Jaune de Martius (groupe nitré).
8. Le Jaune Solide, le Jaune indien, l'Azoflavine, la curcuméine extra, l'Orangé II, l'Orangé métanile.
9. Le Jaune Métanile, l'Orangé V.
10. La Thioflavine S, la chromine, la Primuline, le Jaune chloramine, la chlorophénine, le Jaune solide Diamine B ou FF, le Jaune Thiazol, le Jaune Clayton, etc. (groupe du Thiazol).
11. La curcumine S, les Jaunes directs, les Jaunes Stilbène, les Jaunes Naphtamines, les Jaunes Mikado, la Diphénylcitroni, les Orangés Mikado (groupe du Stilbène).
12. Le Jaune Chrysophénine, la chrysamine, le Jaune Carbazol, le Jaune crésotinique, les Jaunes Diamines, le Benzoorange, Orangé Congo, l'Orangé Diamine, le Pluto Orange, le Dianyl Orange, les Jaunes et orangés de toluylène, l'orangé pyramine (groupe des azoïques).
13. Le Fustet, Quercitron, la gaude (sur Cr ou Al), le Jaune d'Alizarine A, la galloflavine, etc.
14. Orangé d'alizarine.
15. Un azoïque pour mordants tel que le Jaune d'alizarine G et R, le Jaune d'anthracène C, le Flavazol, la Flavine diamant, le Jaune Métachrome, l'Orangé métachrome, l'orangé au chrome.

Examen des colorants rouges (Voir tableau II).

La fibre peut être teinte avec l'un des colorants suivants :

1. Un rouge ou un rose basique du groupe de la pyrone, soit un rhodamine, irisamine, anisaline, pyronines, rhodines.
2. Un rouge basique du groupe des Azines, soit une safranine, un écarlate d'induline, le Rouge Rhoduline, le Rose Rhoduline, etc.
3. Un rouge basique du groupe du triphénylméthane, soit le Magenta, l'Isorubine, la Fuchsine, le Cerise, etc.
4. Un azoïque basique comme le Rouge Janus.
5. Un bois rouge soluble, tel que le bois de Brésil, de Lima, etc.
6. Un colorant phénolique du groupe de la pyrone, tel que l'éosine, la phloxine, l'érythrosine, la safrasine, le Rose Bengale, etc.
7. Un colorant acide du groupe de la pyrone, l'Eosine acide solide, la Phloxine solide acide, la Rhodamine acide, la Rosamine acide, etc.
8. Une azine acide, soit l'azocarmine, les Rosindulines.
9. Le Magenta acide (groupe du triphénylméthane).
10. Un azoïque acide comme l'écarlate de xylidine, l'Ecarlate palatin, les Rouges solides, les Bordeaux, les Rouges pour drap, l'Azofuchsine, la Lanafuchsine, le Rouge Sorbine, les chromotropes, etc.
11. Ecarlate de cochenille sur mordant d'étain.
12. Cudbear.
13. Un sel coloré comme l'Ecarlate diamine, le Rouge diamine, la benzopurpurine, le pourpre de Hesse, la Rosophénine, l'Erica, les Géranines, le Rouge d'Anthracène, le Bordeaux extra, etc.
14. La cochenille sur mordant d'Alumine.
15. Les Rouges d'alizarine, et les Rouges acides d'alizarine.
16. Un bois rouge insoluble.
17. Un azoïque pour mordants.

Examen des nuances violettes (Voir tableau III).

1. Un violet basique du groupe des azines, oxazines, thiazines, tels que le Violet neutre, le Violet de Rhoduline, la Rosalane, le Violet Iris, l'Héliotrope au tanin, le Violet méthylène, etc.
2. Un violet basique du groupe du triphénylméthane comme le Violet méthyle, le Violet cristallisé, le Violet benzyle, le Pourpre Regina, etc.
3. Un violet acide du groupe de la Pyrone, soit un violet acide solide ou une Violamine.
4. Un violet acide du triphénylméthane. Les violets acides, les violets formyles, etc.

5. Un violet alcalin du triphénylméthane.
6. Un bleu violacé soluble du triphénylméthane.
7. Un colorant acide du groupe des azines, thiazines, oxazines, comme les indulines, le Bleu solide R.
8. Un colorant azoïque acide comme le Violet Lanacyle, le Violet Victoria.
9. Un colorant salin (direct) comme le Violet de Hesse, le Violet diamine, le Violet oxamine, le Violet Benzo solide, le Violet colombia, le Violet oxydiamine, le Violet chloranthine, etc.
10. La galléine.
11. L'alizarine sur mordants de chrome ou de fer.
12. Le Bordeaux d'alizarine.
13. Un colorant pour mordants du groupe des oxazines, la gallocyanine, la Prune, le Bleu céleste, etc.
14. Le Violet au chrome (colorant pour mordant du triphénylméthane).
15. Les azoïques pour mordants.

Examen des nuances bleues (Voir tableau IV).

1. Un colorant basique du groupe des oxazines, azines, thiazines comme le Bleu méthylène, le Bleu Nil, le Bleu Capri, le Bleu crésyl, Bleu Meldola.
2. Un colorant azoïque basique des safranines comme l'indoïne ou le Bleu Janus.
3. Un colorant basique du groupe du Triphénylméthane comme le Bleu Victoria, le Bleu de nuit, le Bleu Brillant B, etc.
4. Le campêche.
5. L'Indigo (extrait) ou le carmin d'indigo (acides sulfoniques de l'indigo).
6. La Thiocarmine.
7. Le Bleu de Prusse.
8. Un Bleu pour laine du triphénylméthane.
9. Un colorant du groupe du Bleu patenté comme le Bleu Patenté V, A, N, le cyanol, les cyanines, les Bleus cétones, l'Erioglaucine, etc. (Diphénylméthane).
10. Un bleu alcalin soluble (Bleus de Rosaniline).
11. Un bleu azoïque acide, tel que le Bleu Lanacyle, le Bleu azo-acide, le Bleu Azomérino, le Bleu marine, etc.
12. Les colorants de l'alizarine (sans mordants) comme l'alizarine saphirol, l'alizarine irisol, l'alizarine astral.
13. Un colorant salin comme les couleurs Diamine, Benzo, Chicago, Dianil, les Sulfocyanines, etc.
14. Indigo.
15. Une alizarine cyanine, un bleu d'Anthracène.
16. Un Bleu d'alizarine (anthraquinone quinoléines).
17. Les Bleus brillants d'alizarine (Thiazines).
18. Gallocyanines, Bleu gallanine, Bleu céleste, Prune, etc. (oxazines).
19. Bleus au chrome (Triphénylméthane).
20. Un azoïque pour mordant comme le Bleu de Chypre, Bleu Péri, le Bleu d'anthracène au chrome, le Bleu chromotrope, etc.

Examen d'une nuance verte (Voir tableau V).

Ces nuances sont souvent obtenues par un mélange de bleu et de jaune. Les colorants suivants sont employés à l'état pur.

1. Un colorant basique de la safranine. Vert Janus, Vert diazine.
2. Une azine, une thiazine, une oxazine basique comme le Vert solide M, le Vert Azine, le Vert Capri, le Vert méthylène, etc.
3. Un colorant basique du triphénylméthane comme le Vert Malachite, le Vert méthyle, le Vert brillant, le Vert solide, la Létoglaucine.
4. Une azine, oxazine, thiazine, acides comme le Vert acide S.
5. Un colorant acide du triphénylméthane comme le Vert acide, le Vert lumière, le Vert Guinée, le Vert pour laine, le Vert Neptune, le Vert naphtalène.
6. Un azoïque acide comme un mélange d'un jaune et d'un bleu.
7. Un colorant salin comme le Vert Diamine, le Vert Colombia, le Vert chloramine, le Vert Benzo, etc.
8. La Céruléine, le Vert d'alizarine S.
9. Les Verts d'alizarine cyanine, les Alizarine Viridines.
10. Le Vert d'alizarine G ou B (Oxazines).
11. Les colorants nitrosés pour mordants, comme la Gambine, Y, R, B, la dioxime, le Vert foncé, le Vert naphtol.
12. Les azoïques pour mordants, comme le Vert diamant, le Vert au chrome breveté.

Examen des nuances brunes (Voir tableau VI).

Les nuances brunes sont obtenues d'ordinaire au moyen de mélanges de rouges, d'orangés, de bleus et de verts. Même les colorants rendus par les fabriques de matières colorantes sont souvent des mélanges. La méthode analytique s'applique à des mélanges de colorants d'un même groupe.

Si l'on a affaire à des colorants de groupe différents, il faudra consulter les tableaux respectifs. Comme couleurs pures on a à considérer.

TABLEAU I

COLORANTS JAUNES ET ORANGÉS

On fait bouillir à deux reprises pendant une minute avec l'acide acétique à 5 °/₀

La couleur est enlevée en grande partie. — *Colorant basique.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite B.				Peu ou pas de couleur est enlevée : *Colorant acide, salin ou pour mordants.* On fait bouillir deux fois avec AzH^3 $\left(\frac{1}{100}\right)$ et un morceau de coton. On conserve la solution.										
Pas de décoloration ou bien elle est faible. On traite la fibre par H^2SO^4 concentré.			Décoloration. La couleur ne reapparait pas à l'air ou au traitement par le persulfate GROUPE AZOÏQUE	Beaucoup de la couleur est enlevée, mais le coton reste blanc : *colorant acide.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite B.					Peu ou presque pas de couleur est enlevé, le coton reste blanc. *Colorant pour mordant,* ou bien il est teint. — *Colorant salin.* On fait bouillir avec une solution d'acétate de soude à 5 °/₀ avec du coton blanc pendant 2 à 3 minutes.					
Solution fluorescente Groupe des ACRIDINES	Solution incolore. On fait bouillir avec HCl dilué (1,10).			Pas de changement GROUPE DE LA QUINOLÉINE OU DE LA PYRONE	Décoloration, mais la coloration ne réapparaît pas à l'air ou au traitement au persulfate : Groupe des COLORANTS NITRÉS OU AZOÏQUES. On ajoute HCl concentré à la solution ammoniacale.				Le coton est teint : *colorant salin.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite B.			Le coton reste blanc : *Colorant pour mordants.* (On confirme ce fait en analysant les cendres). On fait bouillir avec l'hydrosulfite B.		
	Décoloration complète	La fibre et la solution sont jaune pâle			Pas de changement	Elle se décolore	Elle devient rouge	Elle devient violette ou violet rouge	Pas de changement groupe du THIAZOL	Décoloration, mais à l'air ou plus rapidement, par le persulfate la couleur reapparait. STILBÈNE	Décoloration et la couleur ne reapparait plus AZOÏQUE	Pas de changement FLAVONE OU GROUPE CÉTONIQUE	La couleur passe au brun jaunâtre ALIZARINE	Décoloration et la couleur ne reapparait plus AZOÏQUE
Phosphine, benzoflavine Rheonine, orangé d'Acridine, etc.	Auramine	Thioflavine T	Chrysoïdine Orangé au tannin Jaune Janus	Jaune de quinoléine, Uranine. Orangé d'Eosine	Tartrazines Orangés G., 2 G., R, etc.	Jaune de naphtol S. » Martius	Jaune solide, jaune indien, Azoflavine, etc.	Jaune métanile, orangé IV	Thioflavine S. Chloramine, chlorophénine Jaune Thiazol, Tumérie	Curcumine S. Jaunes et orangés Mikado » Stilbène	Chrysophénine, orangés, benzo, congo et diamine	Fustet, quercitron, gaude, jaune d'alizarine	Orangé d'alizarine	Jaunes d'alizarine G. et R. Jaune d'anthracène Flavazol, orangé de chrome
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

TABLEAU II. — Colorants rouges

On fait bouillir avec l'acide acétique à 5 % pendant 1 minute et à deux reprises

Premier essai	Deuxième essai	Troisième essai	Quatrième essai	Résultat	Colorant	N°
La couleur est enlevée : *Colorant basique* ou *Extrait de bois solubles*. On fait bouillir deux fois pendant 1 minute avec l'alcool (1 : 1)	La couleur est enlevée : *C. basique*. On fait bouillir avec l'hydrpsulfite A.			Pas de changement.	Colorant basique du groupe de la Pyrone.	1
				Décoloration : La coloration revient rapidement à l'air.	Colorant basique du groupe des Azines.	2
				Décoloration : La couleur ne revient pas au contact del'air, mais ne réapparait pas. Traitement au persulfate.	Colorant basique du Triphénylméthane.	3
				Décoloration : La couleur ne réapparait plus.	Azoïque basique comme le Rouge janus.	4
				Pas de changement On trouve dans les cendres Gl, Cr. L'ébullition avec AzH^3 rend la nuance plus bleue.	Bois rouges solubles.	5
Peu ou pas de couleur est enlevée : colorant acide. Salin ou pour mordants : on fait bouillir deux fois pendant 1 minute avec AzH^3 étendu (1 : 100) et un morceau de coton. On conservera l'extrait ammoniacal	On enlève beaucoup de couleur, mais le coton reste blanc. *Colorant acide.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.	La couleur de la laine ne change pas. Groupe pyronique. On acidifie l'extrait ammoniacal.		Précipitation. La fluorescence disparait.	Eosine, Phloxine.	6
				Pas de précipité, la fluorescence subsiste.	Erythrosine et Eosine acide ou Rhodamine.	7
				Décoloration : La couleur ne revient pas à l'air, mais avec le persulfate. Triphénylméthane.	Magenta acide.	8
				Décoloration : La couleur revient en exposant à l'air : Azine	Azocarmin ou Rosinduline.	9
		Décoloration La couleur ne revient ni par l'air ni par le persulfate azoïque. On fait bouillir avec du bichromate étendu	Pas de changement, On évapore l'extrait ammoniacal et ajoute H^2SO^4 concentré.	Rouge	Ecarlate de Xylidine.	10
				Violet	Ecarlate cristallisé, Rouge solide A.	
				Bleu	Ecarlate de Crocéine, Rouge solide B.	
				Vert	Ecarlate de Biebrich.	
				La couleur devient marron foncé ou violet noir.	Chromotropes Azofuchsine.	
	Une partie est enlevée et la laine devient plus bleue. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.			La couleur change lentement en jaune vif et la couleur primitive ne revient pas en exposant à l'air.	Ecarlate de cochenille.	11
				Décoloration La couleur réapparait rapidement par exposition à l'air	Archil.	12
	Peu ou pas de couleur est enlevé. Le coton reste blanc (col. pour mordants) ou il est teint (col. salins). On fait bouillir avec du coton blanc dans l'acétate de soude à 5 % pendant 2 à 3 minutes.	Le colorant est teint. *Colorant salin.* On examine les cendres.	Il n'y a pas de chrôme. On traite la fibre par H^2SO^4 concentré	Rouge	Rosophénine.	13
				Violet rouge	Erica ou geranine.	
				Violet	Ecarlate diamine.	
				Bleu	Rouge solide diamine.	
				Vert	Pourpre de Hesse.	
			Il y a du chrome dans les cendres. La solution dans H^2SO^4 est rouge.		Rouge d'anthracène.	
		Le coton reste blanc. *Colorant pour mordants* (voir les cendres). On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.		La couleur ne change pas. On trouve Al dans les cendres	Cramoisi de cochenille.	14
				La couleur change lentement en jaune puis orangé. Al dans les cendres.	Rouge d'alizarine.	15
				Décoloration La couleur revient par le persulfate. Al dans les cendres.	Bois rouges insolubles.	16
				Décoloration Le persulfate est sans action. Cr dans les cendres	Azoïques pour mordants.	17

TABLEAU III

Colorants violets

On fait bouillir à deux reprises avec l'acide acétique à 5 °/₀ pendant une minute

La couleur est enlevée presque complètement *Colorant basique* On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.		La couleur n'est pas enlevée ; colorant acide, salin ou pour mordants. On fait bouillir deux fois pendant une minute avec une solution d'ammoniaque hydroalcoolique et en mettant du coton blanc												
Décoloration		On a enlevé beaucoup de la couleur, mais le coton reste blanc : *Colorant acide*. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.						On enlève peu ou pas de couleur. Le coton reste blanc (colorant pour mordants, ou il est teint (colorant salin). On fait bouillir en présence de coton blanc pendant 2 à 3 minutes avec l'acétate de soude.						
La coloration réapparait à l'air	La couleur ne reapparaît qu'à l'oxydation par le persulfate	Pas d'altération ou elle est seulement partielle Pyrone	Décoloration. La couleur ne reparaît pas à l'air, mais revient par le persulfate. Triphénylméthane			Décoloration		Le coton est teint Colorant salin	Le coton reste blanc : *Colorant pour mordant*, ce qui est confirmé par l'examen des cendres. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.					
			L'extrait ammoniacal était violet ou pourpré	L'extrait ammoniacal est incolore, mais devient violet par un acide. La fibre donne avec HCl concentré		A l'air la couleur réapparait Azine Thiazine Oxagine	La couleur ne reapparait plus Azoïque		Pas de changement Pyrone	La couleur devient brune : Alizarine On fait bouillir avec HCl concentré		Décoloration		
				Coloration verte	Pas de changement					La fibre et la solution sont jaunes	La fibre et la solution sont rouges ou brunes	La couleur revient au contact de l'air	Ne revient pas à l'air mais avec le persulfate	La couleur ne reapparait plus
Colorants basiques du groupe des Oxazines, Thiazines, Azines	Colorants violets du tryphénylméthane comme le violet cristallisé,	Violets acides ou violamines	Violets acides, violet formyle	Violets alcalins	Bleus solubles à nuances rougeâtres	Indulines ou bleu solide R	Violet Lanacyle Violet Victoria	Violet de Hesse Violet Diamine	Galléine	Alizarine sur Fe. ou Cr.	Bordeaux d'Alizarine	Gallocyanine Prune Bleu céleste	Violet au Cr.	Colorants azoïques pour mordants
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

TABLEAU IV

Colorants bleus

On fait bouillir pendant 1 minute à deux reprises avec l'acide acétique à 5 %.

- **On a enlevé beaucoup de couleur.** On fait bouillir avec l'alcool dilué 1 : 1 pendant 1 minute à deux reprises différentes.
  - **On a enlevé beaucoup de couleur.** *Colorant basique.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite A. Décoloration :
    - La couleur originale réapparait à l'air. Azine, Oxazine, Thiazine. — **1** Bleu methylène, Bleu Nil, Bleu, Capri.
    - A l'air, il apparait en violet. Azoïque des Safranines. — **2** Indoïne ou bleu Janus.
    - La couleur ne réapparait pas à l'air, mais bien par le persulfate. Triphénylméthane. — **3** Bleu de nuit. Bleu Victoria,
  - Pas d'altération. On trouve Al ou CO, ou les deux dans les cendres. Le bleu devient rouge brique quand on l'humecte avec HCl concentré. — **4** Bleu au campêche.
- **Peu ou pas de couleur a été enlevée :** Colorant acide, salin, ou pour mordants. On fait bouillir en présence de coton blanc à deux reprises avec AzH^3 dilué à $\frac{1}{100}$ pendant 1 minute et on conserve l'extrait ammoniacal
  - **On enlève beaucoup de couleur mais le coton reste blanc.** *Colorant acide.* On fait bouillir avec l'hydrosulfite.
    - Décoloration :
      - La couleur réapparait à l'air. Azines, Oxazines, Thiazines, Indign et Bleu de Prusse. L'extrait ammoniacal est :
        - Bleu. Par addition de NaOH, il devient :
          - Jaune *immédiatement.* — **5** Extrait d'indigo.
          - Violet à chaud. — **6** Thiocarmine.
        - Incolore. On trouve Fe dans les cendres. — **7** Bleu de Prusse.
      - La couleur ne réapparait que par le persulfate. Triphénylméthane. L'extrait ammoniacal est :
        - Bleu. En faisant bouillir avec NaOH il devient :
          - Incolore — **8** Un bleu *pour laine.*
          - Violet — **9** Un bleu *patenté.*
        - Incolore. Devient bleu en acidifiant. — **10** Un bleu *soluble* ou *alcalin.*
      - La couleur ne réapparait plus. Azoïque. — **11** Un azoïque acide Bleu lanacyle.
    - Pas décoloré, mais changement en rouge bleuâtre. Groupe de l'Alizarine. — **12** Alizarine saphirol, alizarine astral.
  - **On n'enlève que peu ou pas de couleur.** Le coton reste blanc (colorant pour mordants) ou il est teint (colorant salin). On fait bouillir pendant 2 à 3 minutes avec du coton blanc dans une solution d'acétate de soude à 5 %.
    - Le coton est teint. C. Salin. A la réduction par l'hydrosulfite A, la coloration ne revient plus. Azoïque. — **13** Bleu diamine ou benzo
    - Le coton reste blanc. On fait bouillir avec un peu d'aniline,
      - Solution bleue qui, à l'évaporation, laisse un résidu qui se sublime en vapeurs violettes. Indigo — **14** Indigo.
      - La solution est faiblement brune ou incolore. *Colorant pour mordants*, ce qui est confirmé par les cendres. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.
        - La laine ne change pas. Groupe de l'Alizarine — **15** Une alizarine cyanine ou un bleu d'anthracène.
        - La couleur devient brune, devenant bleue à l'air. Groupe de l'Alizarine. — **16** Un bleu d'alizarine.
        - Décoloration :
          - La couleur revient à l'air. Oxazine Thiazine La fibre avec H^2SO^4 donne une solution :
            - Verte — **17** Un bleu brillant d'alizarine.
            - Violette — **18** Gallocyanine, Bleu céleste.
          - La couleur ne revient qu'avec le persulfate. Triphénylméthane. — **19** Bleu au chrôme.
          - La couleur ne réapparait plus. Azoïque. — **20** Un azoïque pour mordants

TABLEAU V

COLORANTS VERTS

On fait bouillir 2 fois avec de l'acide acétique à 5 °/₀ pendant une minute

La couleur est enlevée : *Colorant basique*. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.			La couleur n'est pas enlevée ; colorant salin ou colorant pour mordant. On fait bouillir pendant une minute à deux reprises avec de l'ammoniaque dilué (1 : 100) en présence de coton blanc								
Il y a décoloration			On a enlevé beaucoup de couleur, mais le coton reste blanc : *Colorant acide*. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.			Peu ou pas de couleur est enlevée. Le coton reste blanc (colorant pour mordant) ou bien il est teint (colorant salin). On fait bouillir pendant 2 à 3 minutes avec une solution d'acétate de soude à 5 °/₀ et en présence d'un coton blanc.					
Au contact de l'air il se développe une coloration violette : AZOÏQUE DES SAFRANINES	La couleur primitive réapparaît : AZINE, OXAZINE, THIAZINE	La couleur ne revient pas à l'air, mais elle reapparaît par le persulfate TRIPHÉNYLMÉTHANE	Il y a décoloration			Le coton est teint fortement COLORANT SALIN	Le coton reste blanc : COLORANT POUR MORDANT ce qui est confirmé par l'examen des cendres. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.				
			La couleur revient par exposition à l'air AZINE, OXAZINE ou THIAZINE	La couleur ne reapparaît que par le persulfate TRIPHÉNYLMÉTHANE	La couleur ne revient plus AZOÏQUE		La couleur devient brune GROUPE DE L'ALIZARINE		Décoloration ou bien coloration chamois		
							La couleur réapparaît au contact de l'air	La coloration primitive ne revient que par le persulfate	La couleur réapparaît à l'air OXAZINE ou THIAZINE	La couleur ne réapparaît plus par l'exposition à l'air ou par le persulfate. COLORANT NITROSÉ ou AZOÏQUE On fait bouillir avec HCl concentré	
										La fibre et la solution sont brunes : NITROSÉ	La fibre est bleue et la solution incolore AZOÏQUE
Vert Janus, vert Diazine	Vert solide M, vert Azine, vert Capri	Vert Malachite, vert brillant Cetoglaucine	Vert Azine L	Verts acides, verts lumière, vert Guinée, vert pour laine	Mélanges de bleus et de jaunes	Verts diamine, vert Colombia, vert chloramine	Céruléine et vert d'alizarine S	Vert d'alizarine-cyanine ou Alizarine-Viridine	Vert d'alizarine G ou R	Gambines, Dioxine, vert de naphtol	Vert diamant, vert au chrome patenté
1	2	3	4	5	6	7		9	10	11	12

TABLEAU VI

COLORANTS BRUNS

On fait bouillir pendant 1 minute à deux reprises avec l'acide acétique à 5 %

On enlève beaucoup de couleur. *Colorant basique.* L'ébullition avec l'hydrosulfite A produit une décoloration et la couleur ne réapparait ni à l'air, ni par le persulfate. AZOÏQUE.	Peu ou presque pas de couleur a été enlevée. Colorant acide, salin ou pour mordants. On fait bouillir à deux reprises avec l'ammoniaque diluée pendant 1 minute.						
	On enlève beaucoup de la couleur. *Colorant acide,* L'ébullition avec l'hydrosulfite A produit une décoloration, et la couleur ne réapparait plus. AZOÏQUE.	Peu ou presque pas de couleur a été enlevée. Colorant salin ou pour mordants. On fait bouillir pendant 2 à 3 minutes avec l'acélate de soude à 5 % en présence de coton blanc.					
		Le coton est teint : COLORANT SALIN. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.		Le coton reste blanc. *Colorant pour mordants,* ce qui est confirmé par l'examen des cendres, On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.			
		Décoloration :		La couleur ne change pas. On fait bouillir avec l'acide chlorhydrique dilué 1 : 10.		Décoloration ou transformation en couleur chamois ou brun pâle.	
		La couleur ne réapparait ni par l'air ni par le persulfate. AZOÏQUE On recherche Cr dans les cendres.	La couleur revient lentement à l'air, rapidement par le persulfate. Groupe du STILBÈNE.	La couleur est enlevée	La couleur n'est pas enlevée.	La couleur revient lentement à l'air ou rapidement par le persulfate.	La couleur ne réapparait plus. AZOÏQUE.
Brun Bismark	Brun acide R, Brun solide O.	Brun diamine, Bruns Benzo, Bruns de Toluylène.	Bruns Mikado.	Anthragallol (Brun d'anthracène)	Cachou.	Brun chromogène.	Bruns acides d'anthracène, Bruns palatins au chrôme et Bruns de Manganèse (bistre).
1	2	3	4	5	6	7	8

TABLEAU VII

COLORANTS NOIRS ET GRIS

On fait bouillir à 2 reprises avec l'acide acétique à 5 % pendant une minute

<table>
<tr><td rowspan="6">On a enlevé beaucoup de la couleur : Colorant basique
Remarque : Le noir au campèche peut aussi devenir plus pâle, mais la solution reste incolore</td><td colspan="10">La couleur est enlevée ; Colorant acide, salin, ou pour mordants. On fait bouillir pendant une minute à deux reprises avec de l'ammoniaque diluée en présence de coton blanc</td></tr>
<tr><td rowspan="5">On a enlevé beaucoup de la couleur, mais le coton est resté blanc Colorant acide
L'ébullition avec l'hydrosulfite A détruit complètement la couleur</td><td colspan="9">La couleur n'est pas enlevée : Colorant salin ou pour mordants. On fait bouillir avec l'acétate de soude à 5 % en présence de coton</td></tr>
<tr><td colspan="2">Le coton est teint : Colorant salin ou pour mordants. L'hydrosulfite donne une décoloration permanente. On recherche le Cr dans les cendres.</td><td colspan="7">Le coton reste blanc : Colorant pour mordants, ce qui est confirmé par l'examen des cendres. On fait bouillir avec HCl étendu (1 : 10)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Il n'y a pas Cr Colorant salin</td><td rowspan="3">On trouve Cr Colorant pour mordants</td><td rowspan="3">La fibre est bleue et la solution cramoisée. On recherche l'indigo en faisant bouillir avec l'aniline, solution bleue dont le résidu se sublime en vapeur bleue</td><td rowspan="3">La fibre et la solution sont cramoisies</td><td rowspan="3">La fibre et la solution sont d'un brun pâle</td><td colspan="4">Pas de changement. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A</td></tr>
<tr><td rowspan="2">La couleur devient brune et la nuance revient à l'air</td><td rowspan="2">Décoloration la couleur ne revient plus</td><td colspan="2">Pas de changement. On traite la fibre par H^2SO^4</td></tr>
<tr><td>Solution bleue</td><td>Solution incolore</td></tr>
<tr><td>Noir diazine, noir Janus, gris méthylène</td><td>Noir naphtol, noir naphtylamine, noir Palatin</td><td>Noir Union, noir mi-laine, Noir Colombia</td><td>Noirs d'anthracène au chrôme. Noirs palatins au chrôme chromotropes</td><td>Un noir de cuve (Indigo et campèche)</td><td>Campèche sur Cr</td><td>Campèche sur Fe</td><td>Naphtazarine, noir d'alizarine S, bleu noir d'alizarine SW</td><td>Noirs diamant</td><td>Noirs d'alizarine cyanine</td><td>Noir d'aniline</td></tr>
<tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr>
</table>

1. Les Bruns basiques comme le brun Bismark ou la Vésuvine.
2. Les azoïques acides comme le brun acide R, le brun solide O, le brun de Résorcine, le brun de naphtylamine, etc.
3. Les colorants salins azoïques comme les bruns Diamine, les Bruns Benzo, les Bruns Congo, les Bruns de Hesse, les Bruns Colombia, les Bruns de toluylène, les Bruns Dianil, les Bruns sulfone, etc.
4. Les colorants salins (directs) du groupe du stilbène.
5. L'anthragallol (Brun d'anthracène).
6. Le cachou.
7. Le Bleu chromogène.
8. Les colorants pour mordants comme le Brun acide d'anthracène, le Brun palatin au chrome, le Brun acide au chrome, le Brun diamant, le brun métachrome, etc., et aussi le bistre de manganèse.

Examen des nuances noires et grises (Voir tableau VII).

1. Un noir ou un gris basique comme le noir diazine, le noir Janus, le gris méthylène, etc.
2. Un noir acide comme le Noir Naphtol, le Noir Naphtylamine, le Noir palatin, le Nérol, le Noir d'anthracène, le noir azo-acide, le noir azo-merino, etc.
4. Un azoïque pour mordant, comme le noir d'anthracène au chrome, le noir Palatin au chrome, les chromotropes, les Noirs acides au chrome.
5. Un noir de cuve.
6. Un noir de campêche mordancé au chrome.
7. Un noir de campêche mordancé au fer, ou le Noir Bousor.
8. La Naphtazarine, les Noirs d'alizarine, le Noir Bleu d'alizarine S. W.
9. Les noirs diamant.
10. Les noirs d'alizarine cyanine.
11. Le noir d'aniline.

Cas des mélanges. — Lorsque le mélange est formé de colorants de même groupe chimique le colorant en entier se comportera comme un composé unique; mais il existera une différence suffisante dans les propriétés comme, par exemple, la solubilité pour les distinguer et même les séparer. Ainsi un vert formé d'un mélange de jaune et de bleu, tous deux azoïques et acides, sera décelé à la réduction par l'hydrosulfite, car l'azoïque bleu se réduira le premier, et la nuance passera du vert au jaune avant la décoloration complète. Aucune des deux nuances ne réapparaîtra à l'oxydation. De plus, si une nuance composée est traitée par l'ammoniaque diluée, le jaune sera enlevé le premier et pourra être fixé sur un autre échantillon de laine blanche, avec lequel on procédera ensuite à l'analyse, comme il a été dit. Des mélanges de couleurs de groupes différents sont généralement décelés aisément. Ainsi un bleu marine teint avec un Bleu Patenté et un Orangé azoïque, traité par l'hydrosulfite deviendra d'abord bleu pur avant d'être décoloré, puis la réoxydation par le persulfate donnera un bleu pur. Si l'on a un mélange d'une azine, d'une oxazine ou d'un thiazine, avec un dérivé du triphénylméthane, l'exposition à l'air du leuco ne fera réapparaître que le premier. On pourra aussi employer les extractions fractionnées à l'alcool ou l'acide acétique dilués.

Etude sur les modifications qui se produisent dans la structure de la fibre du coton, dans son aptitude à la teinture, dans son lustre sous l'influence des agents mercerisants et autres substances liquides.

Par MM. **Julius Hübner** et **W. J. Pope**.

(*Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, XXIII, p. 404)

Durant ces dernières années, nous nous sommes occupés de rechercher l'action qu'exercent sur le coton un grand nombre de réactifs. Nous nous sommes arrêtés cependant (et spécialement), à l'étude des effets produits par les substances n'occasionnant à la cellulose qu'une modification chimique sans caractère bien défini ou jusqu'à présent peu compris. Dans une communication précédente, nous avons traité d'une manière presque complète la question des altérations produites sous l'influence de ces mêmes réactifs dans la résistance à la traction des filés de coton (*Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, **1903**, p. 70-77). Ce présent article exposera les derniers résultats obtenus. Ils nous permettent d'expliquer complètement quels sont les phénomènes physiques qui amènent le coton à prendre un éclat soyeux lorsqu'on le traite par des agents mercerisants. Nous avons déjà relaté devant l'Association Britannique dans son Meeting tenu à Southport en septembre 1903, un travail préliminaire sur le même sujet.

On doit considérer comme tout d'abord indispensable à l'étude que nous nous sommes proposé de faire sur les modifications qui se produisent dans la fibre du coton par la mercerisation, la connaissance du côté que peut avoir sur cette fibre l'action de solution de soude caustique beaucoup plus faibles que celles qui sont employées d'habitude à cet effet.

Dans le but de reconnaître si des solutions diluées de soude ont une action quelconque morpholo-

gique ou chimique sur le coton, nous avons trempé des écheveaux secs de fil double n° L, blanchi dans des lessives de soude de concentrations connues variant, comme poids spécifique entre 1° Tw jusqu'à 80° Tw [1]. Une fois lavés dans l'eau froide jusqu'à ce que toute alcalinité eut disparu, ces écheveaux furent tous teints ensemble avec un témoin (non traité par la soude) dans un bain de benzo-purpurine 4 B dans lequel la matière colorante représentait 0,25 % du poids de tous les écheveaux. Après un séjour d'une demi-heure dans le bain de teinture bouillant les écheveaux furent retirés, lavés et séchés ; puis ils furent assortis à l'œil suivant leurs nuances et l'intensité relatives de celles-ci. Autant que nous avons pu l'établir d'une manière approximative, nous avons indiqué dans le tableau n° I cette intensité relative et autant que possible d'une manière quantitative. La lettre *p* signifie « plus forte que » — la lettre *m*, « moins forte que » ; la répétition de la lettre indique 2, 3, 4 ... etc. « plus » ou « moins forte que ». Il ressort de l'étude que nous avons faite de l'action, sur la fibre du coton, des solutions de soude caustique concentrées de 1° à 80° Tw que l'on peut considérer comme définitivement prouvé :

1° Qu'une solution froide de soude caustique à 1° Tw a déjà une action manifeste sur le coton laquelle se traduit par une affinité plus considérable de celui-ci pour les colorants et qu'entre 0° et 18° Tw chaque degré de concentration en plus dans la soude correspond à une affinité du coton pour la matière colorante deux fois plus forte environ que celle qu'il a acquise pour une lessive du degré immédiatement inférieur.

2° Qu'entre 18° et 22° Tw l'accroissement (de 4°) dans la densité de la lessive a une action beaucoup plus marquée sur l'affinité qu'il n'en a pour un même nombre de degrés, lorsqu'il s'agit de solutions alcalines plus faibles.

3° Que l'effet dont nous venons de parler au § 2° est plus marqué lorsque l'on passe de 22° à 26° Tw et plus encore de 26° à 30° Tw.

4° Qu'au-dessus de 30° Tw cependant un accroissement dans la concentration de la soude produit un effet moindre vis-à-vis de l'affinité du coton pour le colorant que précédemment, c'est-à-dire qu'en élevant la concentration de la soude de 30 à 40° Tw, on obtient le même effet au point de vue de l'affinité que lorsque la concentration a été amenée de 26 à 28° ou de 28 à 30° Tw. Au-dessus de 45° Tw, la concentration de la soude ne produit que peu d'effet sur l'intensité de la coloration par la teinture et l'on peut dire que le maximum d'affinité peut être atteint à l'aide d'une lessive de soude d'une concentration quelconque entre 55° et 70° Tw. Il faut un œil très exercé pour discerner que l'écheveau traité à la soude à 70° Tw a acquis par la teinture une nuance plus intense que l'écheveau qui a été traité par de la soude à 55° Tw.

5° Enfin que si la soude employée pour la mercerisation est concentrée au-dessus de 70° Tw, on peut constater une diminution dans l'affinité que présente dès lors la fibre pour le pigment, et cette diminution est proportionnelle à l'augmentation de la concentration. De telle sorte qu'un écheveau traité avec de la soude à 70° Tw se teint d'une manière beaucoup plus intense que s'il a été traité avec de la soude à 80° Tw. Cette rétro-activité de la soude a un caractère si marqué qu'un échantillon traité par la soude à 80° Tw présente la même intensité de coloration que celui qui a été traité par la soude *à 35° Tw seulement.*

TABLEAU I

Echeveaux traités par diverses lessives de soude dont les densités sont exprimées en degrés Twaddle, à la température de 19° C et teint ensuite dans un bain de benzopurpurine 4 B contenant, en poids, 0,25 % de celui de tous les écheveaux.

Degrés Twaddle		Degrés Twaddle	Degrés Twaddle		Degrés Twaddle	Degrés Twaddle		Degrés Twaddle
1	2 p.	0	14	2 p.	12	45	2 p.	40
2	2 p.	1	16	2 p.	14	50	p.	45
3	2 p.	2	18	2 p.	16	55	p.	50
4	2 p.	3	20	3 p.	18	60	p.	55
5	2 p.	4	22	4 p.	20	65	p.	60
6	2 p.	5	24	6 p.	22	70	p.	65
7	2 p.	6	26	6 p.	24	75	3 m.	70
8	2 p.	7	28	10 p.	26	80	3 m.	75
9	2 p.	8	30	10 p.	28	80	égale	80
10	2 p.	9	35	8 p.	30			
12	2 p.	10	40	3 p.	35			

Il nous a semblé indispensable de faire de nouveaux essais concernant ce que nous venons de relater au § 5, étant donné que c'était la première fois que semblable remarque était faite.

Des écheveaux de même type que ceux qui avaient été employés tout d'abord furent trempés dans des solutions de soude caustique de concentrations variant entre 50° et 80° Tw, et cela pendant 48 heures. Après lavage à fond et séchage, ces écheveaux furent teints avec de la benzopurpurine 4 B employée dans la proportion de 18 % du poids des écheveaux. Nous avons cette fois là moins chargé le bain de teinture pour pouvoir comparer plus facilement l'intensité des teintes obtenues.

(1) La densité d'un liquide plus lourd que l'eau exprimée en degrés Twaddle se calcule par la formule $d = \frac{0{,}5\,n + 100}{100}$ où n = le nombre de degrés Tw.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau n° II ; ils confirment nos précédentes conclusions, à savoir que les solutions de soude les plus concentrées ont moins d'effet pour accroître l'affinité du coton pour la benzopurpurine que celles de concentrations moindres. On remarquera cependant, dans cette deuxième série d'essais que le point critique de concentration semble se trouver entre 65 et 70 Tw, tandis que dans le tableau n° I, il paraît se trouver entre 70 et 75° Tw. Cette légère variation peut probablement être mise ou sur le compte des quantités différentes du colorant employées dans les deux séries d'essais, ou bien provenir de la difficulté qu'il y a à apprécier d'aussi légères différences dans les teintes produites. Cependant, la véritable cause est presque certainement due au fait suivant que nous étudierons d'ailleurs plus loin : un écheveau de coton traité par une lessive très forte et qu'on lave ensuite à l'eau, se trouve momentanément imprégné d'une lessive plus faible et par conséquent plus active. Quoi qu'il en soit, il est bien certain que de la soude à 80° Tw ne confère pas au coton une affinité aussi forte pour les matières colorantes substantives que le fait de la so ude à 70° Tw. De plus, que l'effet maximum à cet égard paraît devoir être produit par des lessives de densités correspondantes entre 60 et 70° Tw.

TABLEAU II

Echeveaux traités à 20° C pendant 2 jours, par des solutions de soude à différentes concentrations et teintes ensuite à la benzopurpurine 4 B employant 1/8 °/₀ du poids des écheveaux en matière colorante.

Soude en ° Tw	Intensité relative des teintes	Comparée avec celle qui est obtenue avec de la soude à ° Tw	Soude en ° Tw	Intensité relative des teintes	Comparée avec celle qui est obtenue avec de la soude à ° Tw
50	3 p.	45	70	m.	65
55	2 p.	50	75	m.	70
60	p.	55	80	m.	75
55	p.	60	80	égale	55

La rétroactivité de la soude, — à partir d'un certain point de concentration, — sur l'affinité du coton pour le colorant est également intéressante à rapprocher de l'opinion, généralement admise que les lessives froides ont une action mercerisante plus énergique que les lessives chaudes de densité égales. Pour élucider cette dernière supposition, nous avons entrepris une série d'essais, toujours avec les mêmes écheveaux du même fil, en employant des solutions caustiques à 10°, 20°, 30°, 40° et 50° Tw, d'abord à 20° C puis, dans une deuxième série, à 80° C. Pour que l'action de la soude fût bien uniforme, les solutions furent soigneusement brossées avec le coton et, après un lavage destiné à faire disparaître toute trace de soude, les écheveaux furent séchés et immergés tous ensemble dans un bain bouillant de benzopurpurine 4 B. Ce bain contenait en colorant 1 °/₀ du poids total des écheveaux. Après avoir assorti les teintes, on put dresser le tableau suivant n° III dans lequel nous avons employé les mêmes abréviations que précédemment, pour essayer de donner aux résultats une forme grossièrement quantitative.

TABLEAU III

Soude en ° Tw		Soude en ° Tw	Soude en ° Tw		Soude en ° Tw
10 chaude	p.	Non traité	40 chaude	4 p.	20 froide
10 froide	2 p.	10 chaude	30 froide	5 p.	40 chaude
20 chaude	2 p.	10 froide	50 chaude	p.	30 froide
30 chaude	3 p.	20 chaude	40 froide	5 p.	50 chaude
20 froide	2 p.	30 chaude	50 chaude	5 p.	40 froide

Les résultats consignés ci-dessus sont fort remarquables. On y voit par exemple que la soude à 20° Tw employée chaude procure au coton une nuance légèrement plus intense que celle qui lui est donnée par de la soude à 10 ° Tw employée froide ; et, inversement, que la soude à 30° Tw chaude donne moins d'intensité à la coloration obtenue à la teinture que si le coton avait été traité avec de la soude, froide, à 20° Tw. Cette différence l'action devient plus accentuée encore lorsque la concentration de la soude augmente : ainsi, toujours en ce qui concerne l'affinité pour le colorant, un écheveau de coton traité à 80° C par de la soude à 50° Tw est presque de la même intensité de teinte qu'un écheveau traité à froid par de la soude à 30° Tw.

Il nous paraît que jusqu'à présent on n'a pas remarqué que des lessives de soude caustique de densités aussi faibles que 1° ou 2° Tw aient une action aussi considérable sur le coton pour accroître son affinité pour les pigments. C'est d'autant plus remarquable qu'il est d'un usage assez fréquent de faire bouillir les filés de coton dans de la soude à 1° ou 2° Tw ou même dans une lessive de concentration un peu plus forte avant de les soumettre au blanchiment. Dans le but de jeter plus de lumière sur la question qui se pose ainsi, nous avons institué une nouvelle série d'essais, dans laquelle du coton, était

traité à 1°, 2° et 3° Tw non seulement à 20° C, mais aussi à 100° pendant 15 minutes. Après avoir lavé complètement les écheveaux traités à froid avec de l'eau froide et ceux qui avaient été bouillis avec de l'eau bouillante, ils furent tous ensemble immergés dans un bain de teinture composé de benzopurpurine 4 B dans la proportion de 14 % de leur poids total. Un écheveau, non traité à la soude leur fut joint afin de servir de témoin. Le tableau n° IV ci-dessous résume les résultats obtenus, écheveaux, de même qualité que celui qui avait été employé précédemment fut traité par des lessives.

TABLEAU IV

Densité de la soude en ° Tw	Intensité de la teinte	Densité de la soude en ° Tw	Densité de la soude en ° Tw	Intensité de la teinte	Densité de la soude en ° Tw
1 froide	3 p.	Non traité	1 chaude	m.	Non traité
2 froide	3 p.	1 froide	2 chaude	2 p.	1 chaude
3 froide	3 p.	2 froide	2 chaude	égale	Non traité
1 chaude	2 m.	1 froide	3 chaude	p.	2 chaude

Les résultats ci-dessus démontrant clairement que la pratique assez répandue de faire bouillir le coton avec de la soude à 2° Tw n'augmente en aucune manière l'affinité de celui-ci pour les matières colorantes, tandis que si la soude à 2° Tw est employée froide on obtient au contraire à la teinture une augmentation très considérable d'intensité dans la nuance.

On connaît une quantité de réactifs chimiques qui produisent sur le coton un effet superficiellement semblable à celui obtenu par la soude et qui confère aussi au coton une affinité plus considérable pour les matières colorantes. Dans le but de nous rendre compte de l'influence que peut exercer la concentration de ces différents réactifs sur le coton, nous avons trempé dans leurs solutions, faites à diverses densités, pendant le même nombre de minutes des écheveaux de coton blanchi. Après lavage, séchage et teinture dans un bain de benzopurpurine 4 B (à 3 % du poids des écheveaux), l'assortiment des nuances obtenues a permis de former les tableaux suivants :

TABLEAU V

A. *Iodure double de mercure et de baryum*

6 volumes solution saturée + 6 volumes eau.	p.	Non traité.
6 volumes solution saturée + 4 volumes eou	p.	4 volumes solution saturée + 6 volumes eau.
8 volumes solution saturée + 2 volumes eau.	p.	6 volumes solution saturée + 4 volumes eau.
Solution saturée	5 p.	8 volumes solution saturée + 2 volumes eau.

B. *Iodure de potassium*

°Tw		°Tw	°Tw		°Tw
2	p.	Non traité	40	égale	20
5	p.	2	75	p.	40
10	p.	5	105	p.	65
20	p.	10	Solution saturée	p.	105

C. *Acide chlorhydrique*

°Tw		°Tw	°Tw		°Tw
5	p.	Non traité	25	2 p.	20
10	p.	5	30	p.	25
15	p.	10	33	p.	30
20	égale	15	—		—

D. *Chlorure de zinc*

Solution à 2 %	p.	Non traité
» 4 »	p.	Solution à 2 %
» 10 »	égale	» 4 »
» 30 »	2 p.	» 10 »
» 50 »	2 p.	» 30 »
» 70 »	5 p.	» 50 »

E. *Acide nitrique*

°Tw		°Tw	°Tw		°Tw
5	p.	Non traité	65	2 p.	50
10	p.	5	83	10 p.	65
20	2 p.	10	—	et plus jaune	—
35	2 p.	20	100	5 p.	83
50	2 p.	35	—	et plus jaune	—

L'étude des résultats obtenus plus haut nous amène à reconnaître que l'action, vis-à-vis du coton, de chacun des réactifs employés et en ce qui concerne l'accroissement d'affinité qu'ils donnent à celui-ci pour les matières colorantes est grossièrement proportionnel à la concentration, comme nous l'avons vu plus haut pour la soude. Cependant aucun des réactifs dont nous venons de relater les effets au tableau n° V n'a montré de rétroactivité à partir d'un certain degré de concentration.

Ceci établi, il nous a semblé désirable de nous rendre compte si d'autres propriétés du coton sont modifiées par la soude de la même manière que son affinité pour les matières colorantes. En un mot, si nous pouvions trouver quelque proprieté du coton qui fut affectée dans le même sens, augmentant jusqu'à un certain degré de concentration de la soude pour diminuer ensuite, malgré un accroissement dans la densité de la lessive. Nous avons donc fait un grand nombre d'essais pour déterminer d'une manière précise le raccourcissement qu'un traitement par la soude occasionne aux filés de coton. Mais pendant longtemps nos efforts furent vains, car le raccourcissement est si peu accentué avec des lessives faibles qu'il disparaît presque entièrement au lavage pendant lequel on est plus ou moins obligé d'exercer une traction sur le fil. Les résultats dès lors deviennent confus. Finalement nous avons réussi à prendre des longueurs données de fil, puis les ayant trempées pendant un certain temps dans de la soude caustique, les mesurer à nouveau en les bobinant, tandis que le fil était encore imprégné de lessive. Les deux étaient effectués à l'aide d'une petite machine composée de deux cylindres entre lesquels passait le fil. Le cylindre inférieur, de 15 centimètres de diamètre, était muni d'un compteur de tours et le cylindre supérieur, petit, mais pesant, n'avait d'autre but que de maintenir le fil uniformément tendu pendant son passage dans ce petit laminoir. Des écheveaux de 200 yards chacun (1 yard = 0,9144 m.) de fil blanchi, fortement câblé furent trempés dans des lessives de soude de différentes concentrations pendant une demi-heure, et ensuite rebobinés dans l'appareil que nous venons de décrire brièvement. Leur métrage donna les résultats qui sont consignés dans le tableau n° VI ci-dessous.

TABLEAU VI

Densité de la soude °Tw	Longueur de l'écheveau après traitement	Densité de la soude °Tw	Longueur de l'écheveau après traitement
0	198,0	22	171,3
1	196,4	24	163,1
2	195,7	26	160,3
3	195,6	28	160,0
4	195,5	30	158,2
5	195,2	35	150,2
6	194,2	40	143,7
7	193,7	45	141,0
8	194,2	50	142,2
10	194,2	60	145,3
12	194,5	65	149,2
14	192,7	70	150,3
16	190,4	75	152,8
18	188,7	80	154,2
20	186,8		

L'inspection de ces résultats montre que de la soude de densité aussi faible que 1° Tw raccourcit le fil d'une manière déjà plus appréciable que l'eau pure elle-même le fait à froid. Au fur et à mesure que la concentration de la soude augmente cependant le raccourcissement augmente également d'une manière assez uniforme jusqu'aux environs de 18 à 20° Tw ; puis, vers 20° Tw le raccourcissement augmente brusquement. Comme nous le ferons remarquer plus loin, c'est également vers ce degré de concentration de la soude que l'on peut, sous le microscope, reconnaître une première action de celle-ci sur la fibre du coton. Au-dessus de 20° Tw le raccourcissement du fil augmente avec la concentration, et cela d'une manière beaucoup plus rapide. L'effet maximum est atteint aux environs de 45° Tw. Si la densité de la lessive augmente encore, le raccourcissement diminue d'une manière continue et nous avons pu constater ce phénomène jusqu'à la concentration de 80° Tw.

Nous pouvons déduire des résultats déjà obtenus d'importants renseignements sur l'action de la soude de concentration différente lorsqu'elle est employée industriellement sur le coton. Le tableau n° VI nous montre que le maximum de raccourcissement est obtenu lorsque le fil est traité par de la

soude à 45° Tw environ ; et, cependant, nous avons observé au cours de notre travail que si le même fil est exposé à l'action de la soude concentrée à 80° Tw (qui ne lui occasionne qu'un raccourcissement médiocre) on peut observer néanmoins qu'au lavage ce raccourcissement continue et cela d'une manière remarquable. Nous expliquons tout naturellement ce phénomène par ce que le fil étant imprégné d'une lessive à 80° Tw, qui est déjà très épaisse, se trouve, une fois soumis au lavage, baigné par une solution de soude beaucoup plus diluée. Nous avons vu qu'on peut en attendre en effet une action raccourcissante plus considérable. Il s'en suit que le raccourcissement initial qu'occasionne la soude à 80° Tw tout en étant bien celui que nous avons indiqué dans le tableau n° VI peut devenir plus important pendant les premiers instants du lavage et tant que le fil de coton se trouve humecté par une lessive ayant une action plus intense vis-à-vis de ses fibres comme c'est le cas, par exemple, pour la soude à 50° Tw. Mais si on imprègne le fil avec de la soude à 50° Tw seulement et que ce fil soit ensuite soumis au lavage, on n'observera aucun nouveau raccourcissement pendant cette opération et cela, tout simplement, comme nous l'avons déjà vu, parce que des lessives de soude de densités plus faibles sont moins énergiques que celle de densité équivalente à 50° Tw.

Si nous considérons, par conséquent, ce qui va se passer sur la machine à merceriser pendant l'imprégnation du fil par de la soude à 50° Tw ou sur la rame s'il s'agit de tissus, nous pourrons prévoir que le maximum de raccourcissement des fibres s'étant produit nous n'aurons pas à constater au lavage d'efforts subséquents ni de la part des leviers de la machine à merceriser, ni de la part des pinces de la rame. Au contraire, lorsque les filés ou les tissus ont été traités par de la soude à 75 ou 80° Tw, nous pourrons reconnaître moins de raccourcissement des fibres dès le début du traitement par la soude, mais, au lavage, une nouvelle et importante striction. Il s'en suivra, pendant les premières minutes que les filés ou bien les tissus seront soumis au lavage, une certaine tendance de ceux-ci soit à casser, soit à se déchirer, ce qui aurait pu être évité en employant des lessives moins fortes.

Si nous avons égard maintenant à la manière dont les fibres du coton se comporteront dans la suite à la teinture, nous pourrons prévoir que celle-ci ne pourra être uniforme quand elle aura été précédée d'une mercerisation faite avec de la soude de densités aussi élevées que celles qui correspondent à 75 ou 80° Tw. Le lavage produit fatalement, au sein des fibres du coton, des lessives de densités moins élevées, plus actives qui agiront d'une manière locale et produiront, par conséquent, des taches plus foncées. Nous faisons des recherches en ce moment pour élucider le rôle qu'a le lavage proprement dit sur les filés traités à la soude. Cette opération exerce en effet une action directe sur le raccourcissement des fibres et indépendante de celle qui peut résulter de la dilution de la lessive.

Il semblerait, autant que l'on peut en juger d'après ce que nous venons d'exposer que l'accroissement d'affinité pour la matière colorante du coton traité par la soude soit grossièrement proportionnelle, en somme, au raccourcissement qui s'est produit. Mais nous ne le pensons pas ; nous poursuivons des essais dans lesquels des filés de coton après immersion dans de la soude caustique forte sont privés ensuite complètement de toute la soude qu'ils contiennent par des lavages répétés à l'alcool. Dans ces conditions nous évitons le rôle que jouent les solutions aqueuses faibles de soude. Ces essais nous permettrons d'étudier plus à fond la question ; mais, dès à présent, la proportionnalité entre le raccourcissement et l'intensité de la teinture serait prouvé si, prenant deux mêmes longueurs de fil, dont l'on mercerisait l'une et non l'autre elles extraiaient du bain de teinture des poids égaux de matière colorante. Il s'en suivrait dès lors que si l'écheveau mercerisé était d'une teinte plus foncée, c'est que la matière colorante se trouverait répartie sur un moindre volume de matière. Mais, en fait, ce n'est pas ce qui se passe ; car, en teignant les deux écheveaux séparément dans des bains de teinture de même concentration, le liquide épuisé par l'écheveau mercerisé est d'une couleur beaucoup plus pâle que celui qui reste après teinture de l'écheveau non mercerisé.

Nous allons examiner maintenant ce qui a lieu, sous le microscope, lorsque l'on traite le coton par des agents mercerisants ou d'autres substances liquides diverses.

L'observation du coton au microscope présente certaines difficultés qui proviennent surtout de la grande transparence de sa fibre et, lorsque le coton est mercerisé ces difficultés augmentent encore ; en effet, la fibre mercerisée est plus transparente qu'en son état naturel. De plus, si l'on se sert des substances habituelles pour le montage des préparations, l'examen microscopique devient extrêmement délicat parce que l'indice de réfraction de la fibre est, à peu de chose près le même que celui du milieu qui l'enveloppe. Il nous a donc semblé nécessaire de recourir à quelque moyen artificiel pour accroître la puissance du microscope, ce que nous trouvâmes en examinant la fibre du coton entre deux nicols croisés. Un polarisateur était placé au-dessous de la lentille qui condense la lumière sous le porte objet et un analyseur dans l'oculaire, dans une position telle que la section principale de ce dernier était à angle droit avec celle du polarisateur. On a dit, autrefois, que dans ces conditions d'examen le coton ordinaire apparaît incolore, mais nos connaissances actuelles nous permettent de dire que toutes les fibres de coton vues sous le microscope entre deux nicols croisés offrent des phénomènes d'interférence. Il est vrai que les plages colorées montrées par le coton brut ne sont pas très brillantes si on les examine à l'aide du dispositif que nous venons de décrire : cela est sans doute dû à la tension interne de la matière amorphe dont la fibre est composée et, comme cette tension est sans doute très faible les rayons colorés sont d'un degré d'interférence si élevé qu'ils ne paraissent pas brillants à l'œil. Dans le but d'augmenter l'intensité ou plutôt l'éclat des colorations interférencielles, nous avons employé le moyen suivant. Nous avons placé au-dessus du polarisateur une lame de mica dont l'axe principal faisait un angle de 45° avec celui du polarisateur et de l'analyseur. Cette lame de mica avait une épaisseur telle qu'elle retardait la lumière passant à travers la préparation de 1/8 de longueur d'onde, et nous avons trouvé que cette épaisseur donnait, ordinairement, les meilleurs résultats. On peut la déterminer, d'ailleurs, dans chaque cas particulier en interposant entre la préparation et l'oculaire

une lame de quartz taillée en biseau et en notant à quelle épaisseur de cette lame correspond le maximum d'intensité des couleurs interférentielles.

L'examen microscopique du coton entre deux nicols croisés, avec l'aide d'un dispositif retardant la lumière de 1/8 de longueur d'onde semblable à celui que nous venons de décrire, facilite non seulement l'observation des contours de la fibre, mais encore celle de toutes les particularités internes de celle-ci. En effet, les différences d'épaisseur des diverses parties de la fibre se trouvent indiquées par des variations dans la coloration des plages.

Au microscope, la fibre de coton brut apparaît comme une sorte de ruban aplati dont les bords sont un peu plus épais que la partie médiane et qui, ordinairement, sont légèrement incurvés. Parfois aussi les bords du ruban sont recourbés presque à angle droit par rapport à sa surface.

On peut trouver d'excellentes reproductions graphiques de la fibre du coton dans un article publié par W. Crum (*Journ. of Soc. Chem. Soc.*, **1863**, p. 404). A la lumière polarisée, le canal central de la fibre devient parfaitement visible et se présente sous la forme d'un tube aplati.

Les reproductions de Crum sont cependant inexactes sur un point ; il donne à la torsion naturelle du coton une apparence lâche, vague, tandis que nous avons observé que cette torsion était en même temps accompagnée d'une sorte de gaufrage. La fibre du coton nous semble plutôt comparable à un ruban tordu sur lui-même et chiffonné, gaufré en quelque manière.

Plusieurs auteurs ont prétendu que la torsion naturelle de la fibre du coton est toujours du même sens : ceci n'est cependant pas exact et les desseins de Crum l'indiquent d'ailleurs suffisamment. Un examen microscopique, même superficiel, le montre nettement aussi : la fibre du coton est parfois contournée sur elle-même tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Enfin le même élément est généralement tordu par portions à droite ou à gauche et l'on peut constater ces changements, à plusieurs reprises, dans la longueur d'une même fibre. Ce qui précède est d'une grande importance au point de vue de l'éclat ou du lustre que procure au coton la mercerisation, ainsi que nous le verrons plus loin.

Si l'on place sous le microscope quelques filaments de coton disposés sur un porte-objet en les recouvrant d'une lamelle de verre et que l'on observe avec soin ce qui va se passer lorsque l'on mettra peu à peu en contact ces fibres de coton avec de la soude caustique, on ne remarquera aucun changement appréciable dans celles-là tant que la soude n'aura pas une densité correspondante à 16° Tw. Une fois cette densité atteinte, on voit pendant les deux ou trois secondes qui suivent le contact de la soude avec le coton les fibres se détordre légèrement ; ce mouvement est d'ailleurs très incomplet et cesse en trois secondes environ à la température ordinaire. En augmentant graduellement la concentration de la soude, le même phénomène se produit jusqu'à ce que la densité du réactif ait atteint 20° Tw. A ce moment le débordage se fait toujours au début du contact et avec une très grande rapidité, mais il est suivi d'une action secondaire quoique beaucoup plus lente. Quoi qu'il en soit la fibre ne se détord jamais complètement. Avec de la soude à 22°Tw on remarque la présence de bulles d'air dans le canal central de la fibre ; celle-ci devient également moins rapidement transparente que précédemment sous l'influence du liquide caustique qui la baigne. Si l'on atteint la densité correspondante à 26° Tw, le déroulement initial rapide et celui qui a lieu ensuite se confondent : c'est-à-dire que pendant cinq secondes environ, la fibre se détord lentement et régulièrement et se présente ensuite sous la forme d'un ruban aplati qui est cependant encore légèrement tors.

A 28° Tw, l'action de la soude est sensiblement plus lente, le détordage se produit en 15 secondes environ et a, cette fois, comme effet d'enlever d'une manière pour ainsi dire complète toute torsion des fibres. En même temps celles-ci n'acquièrent de transparence que plus lentement encore que précédemment, cette transparence indiquant probablement l'imprégnation complète de la fibre par la soude, la formation des bulles d'air dans le canal central est plus distincte et est due à la pénétration de la lessive dans ce canal. Avec la soude à 30° Tw le déroulement de la fibre est cette fois-ci complet ; — à 35° Tw le déroulement se passe assez rapidement, en 15 secondes environ, et, dès que ce phéuomène est sur le point de s'achever, on peut voir la fibre gonfler et prendre plus de transparence. Ces deux actions sont successives, le gonflement suivant le détordage. A 40° Tw on constate la production d'un plus petit nombre de bulles d'air ; le gonflement de la fibre se fait plus rapidement et l'on peut voir par exemple une partie de celle-ci se gonfler pendant que l'autre en est encore à se détordre, Avec de la soude à 45° Tw on ne remarque plus de bulles d'air dans le canal central, celui-ci d'ailleurs disparaît presque complètement ; le gonflement et le déroulement se font simultanément et l'action complète ne dure guère que 30 secondes. Les fibres se comportent tout à fait de la même manière avec de la soude à 50° Tw avec l'exception cependant que l'action de la lessive, un peu plus concentrée, est un peu plus rapide. Avec une solution de soude à 55° Tw on peut remarquer pour la première fois qu'il se passe un temps appréciable (3 secondes) entre le moment où la fibre est mouillée par la soude et celui où commence son détordage, lequel durera environ 20 secondes. A 60° Tw rien ne se passe d'appréciable pendant 8 secondes ; les fibres commencent alors à gonfler et à devenir transparentes ; quand le gonflement est complet, le détordage commence alors lentement et il faut une minute pour que le phénomène soit terminé. Entre 65 et 70° Tw la soude a le même genre d'action : le gonflement de la fibre précède toujours son détordage ; mais tout ceci se passe plus lentement et après deux minutes de contact, l'action de la soude est encore visible. La soude à 75° Tw ne produit aucun phénomène apparent pendant une minute au moins et il faut 4 minutes environ pour que tout soit terminé. Les bulles d'air qui remplissent le canal central de la fibre affectent des formes irrégulières. On a comme l'impression d'une rupture de la fibre. Avec concentration de 80° Tw l'action de la soude est encore plus longue et toutes les fibres apparaissent comme fendues et éclatées. Nous résumons ci-dessous les observations qui précèdent sous la forme du tableau VII.

TABLEAU VII

Concentration de la soude en degrés Twaddle	Effets sur les fibres	Concentration de la soude en degrés Twaddle	Effets sur les fibres
0 à 15°	Aucun effet apparent.	26°	La détorsion rapide et l'action lente se confondent : elles eusemble 5 secondes.
16 à 18°	Détorsion incomplète, pendant 1 seconde environ.	35°	Détorsion, puis gonflement.
20°	Détorsion rapide suivie d'une action action pareille mais lente.	45°	Détorsion et gonflement simultanés.
		60-86°	Gonflement puis détorsion.

Nous ne croyons pas que la détorsion de la fibre du coton sous l'influence de la soude ait été signalée, jusqu'à présent, par ceux qui se sont occupés de cette fibre végétale. En somme, l'usage de la soude employée à la mercerisation du coton non filé sert à convertir ses fibres en espèces de baguettes à surface plane, courbées plus ou moins irrégulièrement et qui sont fortement feutrées ou emmêlées les unes avec les autres. Ce feutrage des fibres qui est dû à leur immersion dans la soude caustique, est sans doute la raison des difficultés, même de l'impossibilité où l'on se trouve à filer industriellement le coton qui a été mercerisé ouvert.

On doit noter comme un point de la plus haute importance et sur lequel nous attirons l'attention pour la première fois le fait qu'avec la soude d'une concentration inférieure à 40° Tw environ, le gonflement de la fibre suit la détorsion, tandis qu'au dessus de 40° Tw c'est le contraire qui se produit. Puisque la concentration d'environ 40° Tw est la plus basse que l'on puisse adopter pour obtenir industriellement la mercerisation, il s'ensuit que la production d'un certain lustre du coton est nécessairement fonction d'une concentration de la lessive telle que celle qui produira le déroulement de la fibre ou avant que le gonflement soit terminé ou en même temps qu'il commencera. Le fait nouveau, croyons-nous, qui réside dans ce que la soude caustique produit la détorsion de la fibre du coton est donc un des facteurs principaux de la production d'un brillant particulier communiqué à cette fibre pendant la mercerisation.

Il nous a semblé que si cette manière de voir était exacte, nous pouvions en obtenir confirmation en examinant, sous le microscope, l'action des lessives chaudes sur la fibre du coton. On sait, en effet, par la pratique que la soude en solution chaude n'est pas aussi mercerisante que ne l'est une solution froide de même densité. Nous avons donc employé une lessive à 50° Tw laquelle à la température de 20°C donnait à des filés de coton d'Egypte, tendus, un éclat fort brillant et, à 90°C, un lustre beaucoup moins intense. Si l'on mouille des fibres de coton avec cette lessive à la température de 20°C, on observe, au microscope, les phénomènes qui ont été résumés au tableau VII et, en particulier, que les fibres se gonflent lentement et se détordent ensuite. Mais si l'on dispose les conditions de l'expérience de manière à ce que les fibres puissent être examinées dans leur façon de se comporter vis-à-vis de la même soude caustique mais à 90°C, on observera qu'à cette température, relativement élevée, les fibres commencent à se détordre rapidement aussitôt qu'elles viennent en contact avec la soude. Une fois que la détorsion est complètement terminée, le gonflement de la fibre s'effectue. Il est donc évident que pour conférer de l'éclat au coton par la mercerisation il faut que le détordage suive le gonflement de la fibre ou, tout au moins que ces deux phénomènes se passent ensemble. Nous avons donc surabondamment prouvé, croyons-nous, que la cause de l'inefficacité relative de la soude caustique chaude comme agent mercerisant et en ce qui concerne l'éclat qu'elle donne au coton est due à ce que cet agent, sous cet état, occasionne la détorsion de la fibre avant son gonflement, tandis que des résultats excellents sont obtenus avec de la soude caustique froide, grâce à laquelle ces deux phénomènes se produisent en sens inverse.

Jusqu'à présent on avait entièrement attribué l'obtention de l'éclat soyeux donné au coton par la mercerisation au gonflement et au raccourcissement de ses fibres lorsque celles-ci, à l'état de filés, sont immergées, tendues dans de la soude caustique forte. Nous venons de montrer qu'un nouveau facteur a un rôle nécessaire dans la production de ce lustre : nous voulons parler de la détorsion des fibres. L'importance de cette conclusion est telle qu'elle nous a semblé devoir être confirmée avant que nous puissions établir exactement pourqnoi la détorsion produit réellement l'éclat soyeux que l'on cherche à obtenir par la mercerisation. Nous avons donc examiné la manière dont se comportent les fibres du coton sous l'influence de différents réactifs, nous servant toujours, comme précédemment du microscope. Voilà, résumés, les résultats de nos expériences.

Action d'un mélange de 10 parties de lessive de soude a 28° Bé et de 1 partie de silicate de soude a 41° Bé

Le mélange ci-dessus a été breveté par Meister, Lucius et Brüning (Brevets anglais 10784 de 1897 et 11313 de 1897) et ainsi que le fait remarquer Gardner (*Mercerisation der Baumwolle* **1898**, p. 44), le lustre qu'il donne au coton est inférieur à celui que l'on peut obtenir avec la soude caustique seule. Néanmoins cette composition empêche le raccourcissement des fibres tout en augmentant leur affinité pour les matières colorantes. Sous le microscope on peut voir que l'action du liquide ne commence que lentement ; les fibres se détordent rapidement au bout de 5 secondes de contact et deviennent complètement droites après 20 secondes environ. Le gonflement se produit, mais d'une manière beaucoup

moins complète que lorsque l'on emploie la soude caustique seule. Un écheveau traité de cette manière, à 20°C. lavé et séché ensuite, a montré un raccourcissement de 17,4 %. Il possédait un lustre légèrement plus marqué qu'un écheveau non traité. De même, un second écheveau soumis, étant tendu, au mélange ci-dessus lavé, toujours tendu, montra un lustre bien marqué mais cependant inférieur comme intensité à celui qu'on aurait pu obtenir avec de la soude caustique seule. Ainsi donc il nous semble que si le mélange breveté par Meister, Lucius et Brüning ne donne pas tous les résultats désirables c'est parce qu'il ne produit qu'un raccourcissement et qu'un gonflement relativement faibles des fibres, tout en les détordant.

Action d'un mélange de deux parties de soude caustique a 38° Bé et d'une partie de glycérine

L'emploi de ce mélange pour la mercerisation a été breveté par les Farbenfabriken vormals F. Bayer and C° (D. R. P. Kl 8 10126 de 1897) ; il aurait la propriété d'atténuer le raccourcissement des fibres tout en augmentant leur résistance à la traction. Nous avons trouvé, à l'usage du mélange breveté susnommé, sur un écheveau de coton d'Egypte blanchi qui fut ensuite lavé et séché, un retrait de 13,4 %. L'écheveau de coton immergé, non tendu, dans le mélange de soude et de glycérine montra qu'il avait acquis un léger lustre ; le même fil, immergé tendu, en acquit davantage, mais ce lustre était inférieur comme intensité à celui qu'aurait pu conférer la soude caustique seule. Sous le microscope des fibres de coton, libres, montrèrent sous l'action de la solution en question que les fibres ne se gonflent tout d'abord que très lentement en ne se détordant que peu. Après deux minutes, les fibres continuent à se gonfler lentement mais la détorsion, au contraire, commence à devenir plus rapide. En somme, le résultat final de l'action du mélange de soude et de glycérine est bien moins marqué qu'avec de la soude caustique seule. Mais, après quatre minutes environ les fibres du coton semblent avoir pris en quelque sorte l'apparence de fibres mercerisées à l'état tendu et ce phénomène nous paraît dû à la lenteur du gonflement qu'elles ont subi. Ce gonflement détruit en partie la torsion de la fibre, mais de manière à ce qu'il en reste encore des traces, comme des ondulations, à la surface de la fibre gonflée.

Action de l'acide sulfurique

Mercer a trouvé que l'acide sulfurique exerce sur le coton une action analogue à première vue à celle de la soude. Quant à nous, nous avons fait l'observation qu'en trempant un écheveau de coton d'Egypte, blanchi, dans de l'acide sulfurique à 114° Tw, puis en lavant et séchant, le retrait était de 9,5 %. A cette concentration de l'acide cependant les fibres sont attaquées rapidement et dissoutes en partie. Un écheveau, immergé tendu acquiert nettement, après lavage plus d'éclat, plus de brillant. Le microscope montre qu'aussitôt les fibres en contact avec l'acide sulfurique, celles-ci se détordent rapidement et qu'en même temps elles se gonflent et se raccourcissent. Si l'acide est plus concentré, la détorsion est plus rapide encore et les fibres se dissolvent.

Action du chlorure de zinc en solution

Ce réactif a été également mentionné par Mercer comme ayant une action à peu près analogue à celle de la soude. L'examen microscopique des fibres soumises à une solution de chlorure de zinc à 50 % montre que celles-ci se détordent très légèrement, immédiatement après le contact et qu'ensuite cette détorsion s'arrête et ne reprend pas. On peut remarquer également un léger gonflement et une diminution dans la longueur des fibres. Un écheveau, immergé librement, ne fournit après lavage et séchage qu'un retrait de 2,3 et n'avait acquis aucun éclat particulier ; tendu, l'écheveau en prit un peu plus.

Action de l'acide phosphorique sirupeux

Mercer a aussi noté que l'acide phosphorique en solution concentrée produit un raccourcissement des fibres du coton. Nous avons observé pour notre part qu'aucune sorte d'action n'est visible pendant une minute et demie, puis les fibres se détordent très lentement, se gonflent et l'action se termine par la dissolution de la substance.

Action de l'acide nitrique a 83° Tw

Toujours sous le microscope, nous avons pu observer que les fibres du coton, soumises à l'action de l'acide nitrique fort, se détordent très rapidement ; cependant elles ne se gonflent que lentement et infiniment moins qu'avec la soude caustique. Le retrait des filés non tendus s'élève à 9,5 % ; soumis, tendus, à l'action de l'acide nitrique ils acquièrent un éclat bien net mais qui est cependant inférieur à celui que la soude peut leur conférer et qui est équivalent à celui que l'on peut obtenir avec le mélange de soude caustique et de glycérine cité plus haut.

Action de l'acide chlorhydrique concentré

A l'immersion dans ce liquide, les fibres se détordent rapidement, moins vite cependant qu'avec la soude caustique forte ; léger gonflement et raccourcissement. Non tendu, un écheveau montra un retrait de 1,8 % après lavage et séchage, mais n'acquit aucun lustre ; tendu, il en acquit un bien distinct.

Action du sulfure de sodium

Schneider a breveté l'emploi d'une solution de sulfure de sodium à 30 °/₀ pour l'obtention d'un éclat soyeux sur les filés de coton tendus (D. R. P. Kl 8 12196 de 1896). Nous avons remarqué à l'emploi de cette solution un raccourcissement des écheveaux équivalent à 1,3 °/₀ de leur longueur. Les filés immergés tendus ou non tendus prennent de l'éclat mais beaucoup moins que par l'action de la soude sur les filés tendus. Sous le microscope, les fibres se déroulent et se gonflent, mais peu.

Action de solutions saturées d'iodure de potassium et d'iodure double de potassium et de mercure

Nous avons déjà vu que ces deux solutions ont une action considérable sur les filés. Le retrait est de 2,3 °/₀ avec l'iodure de potassium ; tendus, les écheveaux n'acquièrent que peu d'éclat supplémentaire. Il en est de même avec la solution saturée d'iodure double de potassium et de mercure. Au microscope on ne constate aucune détorsion de la fibre et un gonflement médiocre de celle-ci, qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre des deux solutions dont nous venons de parler.

Action d'une solution saturée d'iodure double de barium et de mercure

Nous avons montré précédemment qu'une solution saturée d'iodure double de barium et de mercure (*Jour. of Soc. of Chemical Industry*, **1903**, p. 70-77) produit un raccourcissement des fibres du coton en même temps qu'il en augmente la résistance à la traction. Les résultats obtenus sont équivalents à ceux que produit la soude caustique à 65° Tw. Sous le microscope cependant, l'iodure double en question ne produit aucune détorsion des fibres bien que celles-ci se gonflent d'une manière considérable tout en perdant de leur longueur. Si un écheveau est immergé tendu dans le réactif, il n'en ressort qu'avec un léger lustre.

Ni l'acide formique, ni l'acétique cristallisable, ni l'ammoniaque n'occasionnent, aux fibres du coton examinées sous le microscope, de changement d'aucune sorte.

En passant en revue les résultats que nous venons de donner, on pourra se rendre compte que les réactifs qui produisent : 1° une détorsion rapide, 2° un gonflement considérable et 3° un fort retrait des fibres, en particulier la soude caustique, la soude additionnée de silicate de potasse ou de glycérine, l'acide nitrique, sont ceux qui confèrent le plus de lustre aux filés tendus. Les trois facteurs de celui-ci sont, à notre point de vue nécessaires, essentiels même à la production de l'éclat recherché et on aura pu faire la remarque que si deux seulement de ces facteurs sont en jeu on ne pourra attendre que peu de résultat ou même point. Ainsi le sulfure de sodium ou l'acide chlorhydrique peuvent produire une détorsion rapide de la fibre, mais ils ne lui occasionnent que peu de gonflement et peu de retrait. Aussi les écheveaux plongés, tendus, dans ces réactifs n'acquièrent qu'un éclat médiocre. De même aussi, l'iodure double de barium et de mercure qui fait gonfler considérablement les fibres et les raccourcit, mais qui ne les détord pas, ne donne que peu d'éclats aux filés. Enfin le chlorure de zinc, l'iodure de potassium, l'iodure double de potassium et de mercure qui ne détordent pas les fibres, qui ne les gonflent et raccourcissent que modérément, donnent encore le même résultat, c'est-à-dire que le coton n'acquiert avec eux qu'un lustre très imparfait.

Pour en terminer avec cette partie de notre travail, nous croyons qu'il ne sera pas sans intérêt pour le lecteur de rappeler ce que nous avons déjà publié dans (*Jour. of Soc. Chemical industry*, **1903**, p. 70-77). Ce sera, pensons-nous, la confirmation la plus probante de notre théorie qui consiste à dire que pour donner par la mercerisation un brillant éclat au coton il faut absolument que les trois conditions : déroulement, gonflement et raccourcissement de ses fibres s'opèrent ensemble. Un écheveau de 66 mètres de long de fil d'Egypte non blanchi, ayant une résistance à la traction de 417,4 + 2,1 gr. fut immergé dans de la soude à 65° Tw et après lavage et séchage fut trouvé ne plus mesurer que 44,8 m. Sa résistance à la traction avait augmenté et égalait 526,3 + 3,8 gr. Un second écheveau de même longueur, de même qualité, fut traité par l'iodure double de barium et de mercure ; après lavage et séchage sa longueur était ramenée à 48,9 m. sa résistance à la traction était représentée par 526,6 + 3,3 gr Ainsi le raccourcissement et l'augmentation de résistance étaient, pour les deux écheveaux, pratiquement les mêmes et nous pouvons en conclure que, dans les deux cas, le gonflement et le raccourcissement des fibres furent pour ainsi dire identiques. Cependant, au point de vue du lustre, l'écheveau traité par la soude présentait seul un éclat parfait et il faut donc attribuer à la détorsion produite par la soude l'obtention de ce lustre particulier que l'iodure double n'avait pu donner. Il s'agit ici, bien entendu, pour les deux écheveaux considérés, d'une immersion à l'état tendu dans l'un et l'autre des deux réactifs.

Nous allons maintenant rechercher quelles sont les raisons d'ordre purement mécanique qui font que le coton mercerisé tendu paraît brillant. Nous avons fait observer plus tard qu'après mercerisation et lavage, les fibres de coton, non filées, apparaissent sous le microscope sous la forme de baguettes à surface lisse, leur canal central est, pour ainsi dire, presque complètement bouché et la fibre se trouve incurvée ou pliée à angles plus ou moins fermés. Nous n'avons pu confirmer les observations publiées par Lange (*Färberzeitung*, **1898**, 197) à savoir que la fibre de coton, mercerisée à l'état isolé, présente alors une grande quantité de plis. Comme nous l'avons déjà dit nous n'avons pu observer que des surfaces extrêmement régulières avec fort peu de plis et de rides.

Si l'on place sous le microscope une fibre de coton en la maintenant tendue à ses deux extrémités sur le porte-objet à l'aide de gouttes de cire, et si l'on examine la manière dont elle va se comporter sous l'action de la soude à 65° Tw, nous la verrons d'abord devenir rectiligne, puis se gonfler, tandis

que sa torsion sur elle-même subsiste encore pour la plus grande part. Quand le gonflement est devenu complet sous l'action de la soude, elle apparaît alors arrondie, gélatineuse et la détorsion commence. Néanmoins, une partie de la fibre ainsi maintenue à ses deux extrémités se tord parce qu'une autre partie se détord ; enfin une autre portion peut se tordre peut être dans un sens différent de celui qu'elle avait tout d'abord.

Ces phénomènes continuent jusqu'à ce que la torsion naturelle de la fibre soit plus ou moins remplacée par un autre genre de torsion. La fibre mercerisée, tendue, présente alors l'apparence d'une baguette droite de consistance gélatineuse sur laquelle on peut constater par endroits des enroulements en forme de tire-bouchons. En lavant la fibre et en la faisant sécher ensuite, elle garde cette disposition. La mercerisation a donc transformé le ruban plié et ridé qu'est la fibre brute du coton en une baguette droite ayant une section transversale presque circulaire et une surface présentant des sortes de renflements disposés en hélice. La surface des spires de ces hélices est unie tout comme celle de la fibre dans une partie quelconque de sa longueur. C'est le jeu de la lumière agissant sur les surfaces arrondies et lisses de ses spires, comme sur celles d'un tire-bouchon d'acier poli qui donne au coton mercerisé tendu l'éclat recherché. Cet éclat manque au coton brut dont les fibres ne possèdent qu'une surface plissée et ridée.

Lange (*loc. cit.*) a attribué l'apparence lustrée du coton mercerisé tendu à ce que ses fibres ont été soumises à la tension pendant qu'elles étaient encore élastiques. Il ajoute que les fibres présentent l'apparence « de baguettes plus ou moins droites et transparentes qui — comparativement aux fibres mer- « cerisées à l'état libre — possèdent une surface unie et régulière ». Lange ne peut mieux les assimiler qu'à des tubes « à surface unie ».

L'appréciation de Lange à ce sujet est, croyons-nous, erronée. Il suffit en effet d'examiner une quantité quelconque de fibres mercerisées à l'état tendu, ou à l'état de filés sur la platine d'un microscope à dissection avec un grossissement de 20 à 40 diamètres en éclairant vivement la préparation par en haut. On pourra voir dès lors que le lustre ou éclat soyeux des fibres n'est pas dû à la réflection de la lumière sur toute la masse de celles-ci, mais qu'il est dû, au contraire au jeu de la lumière sur un certain nombre de points existant dans la longueur de chaque fibre, lesquels correspondent aux surfaces des spires dont nous avons parlé.

De plus, la section transversale d'une fibre de coton mercerisée à l'état libre étant presque circulaire, si la manière de voir de Lange est correcte, une fibre mercerisée tendue se rapprochant, ainsi qu'il le prétend, de plus en plus de la forme d'un tube, sa section doit devenir également de plus en plus circulaire. Si, au contraire notre conception est véritable, une fibre mercerisée tendue ne doit présenter que rarement une section circulaire, car des coupes faites dans celle-ci rencontreront plus d'une fois des parties à surface héliçoïdale, ce qui leur procurera une forme plus ou moins polygonale. Les photographies qui ont été fournies par Lange dans son travail montrent d'ailleurs à plus d'une reprise ces sections transversales polygonales.

On peut réaliser expérimentalement l'apparence de fibres mercerisées en se servant de baguettes de verre à section légèrement elliptique que l'on tord çà et là en hélice sous le jet de la lampe d'émailleur. Si on dispose ces baguettes de verre ainsi tordues dans un cadre les unes à côté des autres et comparativement à d'autres baguettes non tordues, on verra que les premières, lorsque la lumière vient à frapper ce cadre, présentent un éclat beaucoup plus intense. Dans cette expérience, les fibres de coton mercerisées à l'état libre sont représentées par les baguettes de verre non tordues ; celles qui sont mercerisées tendues sont représentées par les baguettes tordues.

L'efficacité de la pratique parfois adoptée pour donner aux filés ou aux tissus de coton du brillant et qui consiste à les immerger et à les soumettre ensuite à une certaine tension s'explique bien avec notre théorie. En effet, les fibres du coton sont liées les unes aux autres dans les filés ou les tissus, elles ne peuvent donc pas se dérouler aussi complètement et aussi librement qu'elles le font dans le coton ouvert ; mais, quand filés ou tissus sont ensuite tendus, leurs fibres encore gélatinisées par l'action de la soude se redressent et peuvent acquérir dès lors une surface héliçoïdale lisse, ce qui leur fait obtenir, sous l'action de la lumière, l'éclat recherché.

Dans un prochain article nous traiterons de la composition des produits formés par l'action sur le coton des réactifs, énumérés plus haut, nous occupant actuellement de leur détermination, et, à un point de vue quantitatif, de l'absorption des matières colorantes par le coton et autres celluloses plus ou moins modifiées. Comme le problème de la détermination des produits d'addition à la cellulose par les méthodes de la chimie analytique ordinaire n'a, jusqu'à présent, fait que peu de progrès, nous avons imaginé un procédé qui permet de connaître ce qui se passe dans les solutions des matières agissant sur la cellulose (et cela pendant leur action même) à l'aide du réfractomètre. Nous espérons pouvoir bientôt publier nos résultats.

La détermination de l'indigotine dans les fibres teintes.

Par **MM. A. Binz et F. Rung.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, XV, p. 557.)

La « Badische Anilin und Soda Fabrik » prépare actuellement (1), comme type pour les analyses d'indigo, de l'indigotine à un degré de pureté inconnu jusqu'ici. La méthode de purification consiste dans une oxydation suivie d'un lavage et d'une cristallisation dans l'anhydride phtalique. En comparant la substance ainsi obtenue avec les sortes d'indigo considérées jusqu'ici comme pures, on a reconnu qu'il était nécessaire de reviser les méthodes de détermination de l'indigo. En particulier, dans l'analyse des fibres teintes, il est nécessaire de déterminer la teneur en indigo extrait à l'acide acétique. En effet, en cours d'extraction, il se dissout, en même temps que le colorant, une partie de la substance de la fibre et celle ci, malgré les lavages, reste ensuite fortement adhérente à l'indigo.

Avant la publication de la « Badische Anilin und Soda-Fabrik », la méthode était basée sur l'extraction quantitative, au moyen d'un appareil de Soxhlet de l' « indigo pur B.A.S.F. », soit du produit commercial à 98 $^0/_0$. A ce que l'on croyait, l'indigo ne subissait ainsi aucune modification. Voici quelques résultats ainsi obtenus :

Indigo (gramme)	Obtenu par extraction (gramme)	Perte (grammes)	Observateur
0,096	0,095	0,001	Brilynski (2)
0,1245	0,1242	0,0003	»
0,2148	0,2091	0,0057	Buiz et Rung (3)
0,2184	0,2130	0,0054	» »

Pour ces quatre déterminations, en particulier pour les nôtres, on constate une faible perte. A l'époque, nous la considérions comme accidentelle. Mais en comparant l'indigo extrait avec la substance pure, nous avons reconnu qu'il se produit toujours une perte et que cette perte est supérieure à celle que l'on reconnaît lorsqu'on ne détermine pas la teneur en colorant pur de la substance extraite. Comme le montre le tableau suivant, la teneur en indigotine de « l'indigo pur B. A. S. F. » décroît par simple ébullition avec l'acide acétique.

Dans ces essais, on chauffait l'indigo avec l'acide acétique dans le ballon d'un appareil de Soxhlet, en laissant l'extracteur vide (4). Cela avait pour but d'empêcher l'air de rentrer dans le ballon avec le liquide, l'oxygène pouvant avoir une influence. Suivant les indications de la B. A. S. F., on congelait le contenu du ballon, on le faisait ensuite fondre et on le filtrait. Les quantités d'indigo restant dans le résidu sont indiquées dans la 5e colonne. On sulfonait une partie du corps obtenu et l'on titrait à l'hydrosulfite. A partir des teneurs ainsi trouvées (col. 6), on a calculé les nombres de la colonne 7. Comme on le voit, les pertes sont assez importantes.

Numéro de l'expérience	Indigo BASF séché à l'air (5)	Chauffé avec centimètres cubes acide acétique	Heures	Indigo régénéré séché à 110°	Teneur en indigo pur $^0/_0$	Indigotine dans l'indigo régénéré	Indigotine retrouvée en $^0/_0$ de celle employée
1	0,2572	150	8	0,2378	85,2	0,2026	78,8
2	2,6743	150	7	2,5570	98,0	2,5060	93,7
3	1,0954	150	21	1,0539	98,0	1,033	94,3
4	0,3040	150	20	0,2842	98,0	0,2785	91,6
5	0,3444	450	20	0,3173	99,1	0,3152	91,5

On a employé, pour ces expériences, quatre sortes d'acide acétique, dont les unes avaient été purifiées par distillation sur du permanganate en cristaux. Les impuretés de l'acide employé ne sont donc pas la cause des pertes. En outre, après filtration de l'indigo, on dilua l'acide avec de l'eau, ce qui permit de constater qu'il ne restait pas d'indigo en solution. Il ne peut donc se produire qu'une décomposition partielle de l'indigo lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide acétique.

Pour savoir dans quelle mesure se produisait cette décomposition en présence de la laine, on fit les expériences suivantes. Comme précédemment, on plaça dans le ballon d'un appareil de Soxhlet de l'in-

(1) V. la brochure sur l'*indigo de la B. A. S. F.*, 1900, pp. 16 et 27 ; v. aussi Vorlander et Wangerin, *Diss. Halle*, 1902, p 13.
(2) *Rev. gén. des mat. color.*, 1898, 55.
(3) *Zeits. ang. Ch.*, 1898, 904.
(4) On se servit de liu pour faire les jonctions de l'appareil. La substance ligneuse des bouchons aurait, en effet, pu être extraite par l'acide acétique.
(5) 0,3198 gr. renfermaient 0,0023 gr. H^2O = 0,71 $^0/_0$. Par titrage du produit séché à l'air on obtint une teneur de 97, 2 $^0/_0$ d'indigotine.

digo et de l'acide acétique, mais dans l'extracteur on mit de la laine. Comme dans les analyses ordinaires faites sur la fibre, l'acide pouvait ainsi dissoudre une partie de la substance laineuse, ce qui permettait de voir si celle-ci avait une influence destructive sur l'indigo. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Dans chaque cas on a régénéré moins d'indigo que l'on n'en a employé. Les pertes sont sensibles quand on les exprime en pour cent de l'indigo employé. Mais elles se réduisent à quelques dixièmes pour cent si, comme dans les analyses ordinaires, on les rapporte au poids de fibre.

Numéros	Indigo pur B. A. S. F.	Acide acétique centimètres cubes	Durée d'ébullition heures	Laine dans l'extracteur grammes	Indigo brut régénéré grammes	Teneur en indigo pur $^0/_0$	Indigo pur régénéré grammes	Indigotine pure $^0/_0$ de l'indigotine employée
6	0,2538	150	22	10	0,2421	88,6	0,2145	84,5
7	0,1981	150	8	10	0,1932	90,8	0,1754	88,6
8	0,2607	150	8	10	0,2270	93,1	0,2113	81,1
9	1,0140	150	9	10	0,9581	98,0	0,9389	92,6
—	Indigo 100$^0/_0$	—	—	—	—	—	—	—
10	0,2915	150	10	10	0,2880	96,9	0,2790	95,7
11	0,2700	150	12	10	0,2575	99,0	0,2549	94,4

Essais	Teneur de la laine en indigo	
	Observé $^0/_0$	Réel $^0/_0$
Numéros 6	2,14	1,53
» 7	1,75	1,98
» 10	2,79	2,91
» 11	2,55	2,70

Il se peut que les impuretés de l'indigo pur B. A. S. F. aient une influence sur les pertes. Aussi ne concluons-nous pas de nos résultats que l'indigo chimiquement pur soit modifié par l'acide acétique. Il faut encore d'autres expériences pour trancher ce point. Mais l'indigo chimiquement pur lui-même est attaqué en présence de la substance laineuse dissoute.

Au point de vue de nos travaux précédents (2) sur la teinture du coton, nous avons encore examiné jusqu'à quel point les analyses d'un même échantillon de coton teint à l'indigo concordaient quand on détermine la teneur en indigo pur de l'indigo extrait. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Numéros	Coton teint grammes	Indigo extrait à l'acide acétique grammes	Teneur en indigo pur $^0/_0$	Indigo brut $^0/_0$ de fibres	Indigo pur $^0/_0$ de fibres
12	31,148	0,1797	94,7	0,54	0,57
13	31,687	0,1741	97,0	0,53	0,56
14	32,228	0,1822	89,7	0,50	0,56
15	30,598	0,1701	98,0	0,54	0,55

Ces chiffres montrent que la méthode à l'acide acétique donne des résultats comparables entre eux. Il est douteux qu'on obtienne ainsi la proportion réelle d'indigo. Comme pour la laine, il est probable qu'une partie de la fibre soit dissoute pendant l'extraction. L'excellente concordance, observée jadis, des méthodes à l'hydrosulfite et à l'acide acétique pourrait peut-être s'expliquer du fait que le résultat final est majoré à cause de la portion fibreuse restant adhérente à l'indigo et minoré du fait de la décomposition de l'indigo. Il se pourrait que les deux erreurs se compensent, de sorte que, sans déterminer la teneur en indigotine, on obtienne la valeur réelle.

D'après ce qui précède nous croyons justifiées les considérations suivantes.

1° L'analyse par la méthode à l'acide acétique ne doit pas, comme précédemment, se baser sur l'extraction de l'indigo artificiel du commerce.

2° L'indigo commercial ou chimiquement pur est partiellement détruit quand on le fait bouillir avec de l'acide acétique en présence de laine. En raison de ce fait, les titrages effectuées par la méthode à l'acide acétique donnent des résultats trop faibles.

3° L'erreur résultant de ce chef représente, en moyenne, quelques dixièmes pour cent du poids de la fibre. On peut donc employer la méthode à l'acide acétique à titre de méthode de comparaison.

---

(1) Avant les essais, la laine avait été traitée à 50 $^0/_0$ pendant 1/2 heure, avec de la soude à 0,1 $^0/_0$, puis lavée.
(2) Cf. *Zeits. f. ang. Ch.*, **1898**, 904.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Fabrication industrielle de l'acide phosphorique et des phosphates.

Par **M. Th. Meyer**.

(*Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 1382.)

La fabrication industrielle de l'acide phosphorique, qui était une industrie florissante il y a quelques années, a presque complètement perdu toute importance pratique. Il peut sembler inutile, dans ces conditions, d'en faire l'objet d'une étude spéciale ; cependant, nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi car cette fabrication comporte l'étude de problèmes d'un intérêt général et, en outre, il n'est pas impossible que, par suite de circonstances imprévues, l'extraction de l'acide phosphorique ne redevienne une opération économiquement avantageuse.

L'industrie de l'extraction de l'acide phosphorique a pris naissance à une époque où les phosphates naturels purs et riches étaient rares, tandis que l'on disposait d'une grande quantité de phosphates pauvres et impurs, impropres à la fabrication directe des superphosphates. Ce sont surtout les importants gisements de phosphates de la Lahn qui incitèrent les industriels à étudier un procédé de fabrication permettant d'obtenir l'acide phosphorique sous forme de superphosphate très riche tout en éliminant les nombreuses impuretés.

La découverte des gisements de phosphates de la Lahn eut lieu en même temps que celle des sels de potasse de Stassfurt et peu de temps après que Liebig eût formulé sa théorie de l'emploi des engrais chimiques On essaya donc d'utiliser les phosphates de la Lahn pour la fabrication des superphosphates, mais on constata qu'ils étaient tout à fait impropres à cet usage ; en raison de la forte proportion de fer et d'alumine qu'ils contiennent, ils ne fournissent par l'action de l'acide sulfurique qu'un produit pauvre en acide phosphorique soluble. De plus, ce superphosphate subit une rétrogradation extrêmement rapide, ce qui a obligé à cesser sa fabrication. La majeure partie des gisements de phosphates de la Lahn étant entre les mains de deux maisons, Müller, Packard et Cie de Wetzlar et H. et E. Albert de Amöneburg près Biebrich, la solution du problème de leur utilisation fut naturellement poursuivie par elles.

L'idée fondamentale du procédé d'extraction est empruntée à la méthode d'analyse de Graham. On sait que cette méthode consiste à faire digérer le phosphate finement pulvérisé avec de l'acide sulfurique à 5 °/₀ ; l'oxyde de fer reste comme résidu, tandis que l'acide phosphorique passé en dissolution est titré à l'aide d'une liqueur d'urane. La réaction principale est la suivante :



$$Ca^3(PO^4)^2 + 3H^2SO^4 = 3CaSO^4 + 2H^3PO^4$$

Les anciens manuels indiquent que le traitement du phosphate tricalcique par l'acide sulfurique étendu fournit du phosphate monocalcique. Cette indication est complètement erronée ; la solution ne renferme qu'une très petite quantité de chaux comme nous le verrons par la suite. Même dans le cas où l'on n'emploie qu'une quantité insuffisante d'acide sulfurique, correspondant à la formation du phosphate monocalcique, par exemple, on n'obtient que de l'acide phosphorique comme produit principal. Mais, dans ces conditions, une partie du phosphate tricalcique reste naturellement inattaquée.

Vers 1865, la maison H. et E. Albert avait installé à Biebrich-Amöneburg le procédé d'extraction sur une échelle industrielle, mais cette fabrication ne put être rendue rémunératrice faute surtout d'un appareil pratique pour séparer l'acide phosphorique du résidu insoluble. Cependant, le filtre-presse était déjà connu, mais il n'était guère employé que dans les sucreries ; le directeur technique de la maison de Wetzlar, L. Brunner eut l'idée de l'appliquer à la séparation en question. Dès ce moment, l'extraction de l'acide phosphorique et sa transformation en superphosphate riche devinrent une industrie florissante (2). Ce superphosphate renfermant plus de 40 °/₀ de P^2O^5 fût rapidement un produit très recherché par les autres fabricants de superphosphates, aussi bien que par les consommateurs désireux d'enrichir leurs engrais pauvres en P^2O^5.

Ces indications générales étant connues, nous entrerons dans le détail de l'extraction de l'acide phosphorique.

Le phosphate naturel à traiter est choisi de façon à renfermer environ 50 °/₀ de $Ca^3(PO^4)^2$ soit 23 °/₀ de P^2O^5. S'il est humide, on le sèche sur une sole chauffée formée par des plaques de fonte. Les fragments les plus gros doivent être préalablement brisés, à l'aide d'un concasseur. La masse sèche est finalement pulvérisée aussi finement que possible. On se sert pour cela de moulins à meules, de broyeurs à boulets, de broyeurs Griffin ou d'autres appareils modernes de broyage pour matières dures.

Le phosphate pulvérisé est introduit dans les cuves à décomposition ; celles-ci sont en bois non doublé de plomb et munies d'un agitateur mécanique également en bois mis en mouvement par un arbre en acier. L'introduction de la charge de phosphate, 1000 à 1 200 kilogrammes, s'effectue à l'aide d'une chaîne à godets ; on ajoute simultanément la quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué à 16° Baumé par addition d'eau de lavage provenant d'une opération précédente et renfermant déjà de l'acide phosphorique. L'introduction du phosphate et de l'acide dure environ 20 minutes et ce temps est suffisant pour que la réaction s'accomplisse ; l'acide phosphorique libre est contenu dans la liqueur, tandis

que l'acide sulfurique s'est combiné à la chaux pour former SO^4Ca. Il s'agit maintenant de séparer le liquide des matières solides en suspension (plâtre et impuretés du phosphate naturel).

Le liquide boueux provenant des diverses cuves à décomposition se rassemble dans un grand récipient placé à un niveau plus bas que celles-ci et muni d'un agitateur mécanique. Cet agitateur a pour but de maintenir les particules solides en suspension jusqu'au moment où le liquide pénètre dans la pompe qui doit le conduire au filtre-presse. On se sert pour cet usage d'une pompe à membrane dont la construction est telle que le liquide acide ne vient en contact qu'avec des parties en caoutchouc ou en plomb.

Les matières solides occupant un grand volume, les filtres-presses employés doivent être de grandes dimensions ; pour traiter 14 tonnes de phosphate par 24 heures, ce qui correspond à la production de 3000 kilogrammes de P^2O^5, on emploie un filtre-presse à 50 chambres dont les plateaux ont 1 mètre 20 de côté dans les deux sens, l'épaisseur des tourteaux étant de 5 centimètres. Le volume de précipité emmagasiné peut donc être de $12 \times 12 \times 0{,}5 \times 50$, 3 600 litres. Les plateaux filtrants sont en pitchpin, les cadres peuvent être en chêne pour plus de solidité, les cannelles en bois de prunier. Lorsque le filtre-presse est rempli, on lave le précipité qu'il renferme au moyen d'eau sous pression, jusqu'à ce que la densité de l'eau de lavage ne soit plus que de 0°,25 Baumé, densité de l'eau saturée de sulfate de calcium. Les eaux de lavage contiennent en moyenne 3 % de P^2O^5 ; elles servent pour diluer l'acide sulfurique à 16° Baumé.

La solution d'acide phosphorique obtenue pèse 12° Baumé soit environ 4° de moins que l'acide sulfurique employé. Cette différence inévitable est due à ce qu'une partie de l'acide sulfurique est retenue par la chaux présente sous forme de $CaCO^3$, CaF^2, $CaSiO^3$, etc.

La liqueur étendue rassemblée dans des réservoirs doit posséder une composition se rapprochant de la suivante :

P^2O^5	8 %
SO^3	0,3 »
CaO	0,4 »
Fe^2O^3, Al^2O^3	0,3 »

Elle contient, en outre, de petites quantités d'acide fluorhydrique, de silice, de magnésie, d'arsenic, etc.

Pour la plupart des applications, et en particulier pour la fabrication du superphosphate riche, il est nécessaire d'amener l'acide phosphorique à un degré de concentration beaucoup plus grand. On a d'abord cherché à réaliser l'évaporation en chauffant le liquide au moyen de serpentins en plomb traversés par un courant de vapeur. Ces essais ont échoué, car les tuyaux ne tardent pas à se recouvrir d'un enduit de sels calcaires qui s'oppose aux échanges de chaleur. On se sert actuellement de fours à reverbère de grandes dimensions chauffés à l'aide de gaz à l'eau ou de gaz de gazogène ; les gaz chauds sont dirigés sur la surface du liquide à évaporer lequel est contenu dans un grand bassin recouvert d'une voûte en maçonnerie. Le bassin est en plomb laminé de forte épaisseur, mais il est complètement recouvert d'une maçonnerie en terre cuite résistant aux acides qui le protège de tout contact direct avec les flammes aussi bien qu'avec l'acide. Par contre, le plomb est à nu sur les parois extérieures du four. La liqueur étendue d'acide phosphorique arrive continuellement à la partie postérieure du four au moyen d'un siphon. Au bout de deux ou trois jours, la concentration obtenue est de 50° Baumé environ. On termine alors l'évaporation en amenant la liqueur à 56 ou 58° Baumé, puis on fait écouler celle-ci dans des récipients en bois ou en tôle doublés de plomb. L'écoulement a lieu par une rigole latérale disposée à l'extrémité antérieure du bassin ; pendant qu'il se produit, on agite la masse liquide de façon à entraîner les matières solides qui auraient pu se déposer. La solution concentrée d'acide phosphorique est souillée par des particules solides et du noir de fumée en suspension provenant des gaz de chauffage ; elle renferme environ 54 % de P^2O^5 et 1,5 % d'alumine et d'oxyde de fer à côté de quantités variables de sels de calcium (sulfate, phosphate, fluorure) d'acide fluosilicique, d'arsenic, etc.

Les usines de Biebrich (H. et E. Albert) qui, vers 1890, traitaient 60 tonnes de phosphate par 24 heures possédaient cinq grands fours chauffés au gaz à l'eau et pouvant évaporer 200 000 kilogrammes d'eau par jour. Le plus grand d'entre eux possédait un bassin de 16,50 m. de longueur et 5,5 m. de largeur, divisé en deux dans le sens de sa plus grande dimension par une séparation en maçonnerie. Sa contenance était de 36 mètres cubes et il fournissait à chaque opération 55 800 kilogrammes d'acide phosphorique à 54 % ; la quantité d'eau évaporée était de 270 000 kilogrammes par opération avec une dépense de 34 900 kilogrammes de charbon. On voit par ces chiffres que 100 kilogrammes de houille évaporent dans ces conditions 770 kilogrammes d'eau en fournissant 160 kilogrammes d'acide phosphorique concentré. L'évaporation horaire était de 1 626 kilogrammes, soit 45,2 kg. par mètre cube et par heure.

Les fours employés à Wetzlar étaient moins grands et chauffés au gaz de gazogène, ce qui fournissait un chauffage moins régulier. Il arrive, parfois, que les portions d'acide qui sont évaporées jusqu'à siccité se combinent avec les matières réfractaires constituant le revêtement pour former une masse grise ou verdâtre, parfois translucide. Cet accident se produit surtout lorsque, par suite, d'un défaut de surveillance, la partie antérieure du bassin d'évaporation a été trop fortement chauffée.

L'analyse de la masse vitreuse qui prend naissance dans ces circonstances présente des difficultés particulières, car son attaque ne peut s'effectuer par les réactifs ordinaires. Le professeur Viraut de Hanovre est parvenu à la réaliser à l'aide du borax fondu ; l'analyse indique que cette masse renferme plus de 70 % de P^2O^5 à côté d'alumine, de fer, de chaux, d'alcalis et d'acide fluorhydrique. En raison de son aspect, on aurait pu s'attendre à ce que la masse renferme une proportion importante de silice ; cependant, elle n'en contient que des traces combinées au fluor. On se trouve donc en présence d'un métaphosphate impur.

Lors de l'évaporation des solutions d'acide phosphorique, la plus grande partie des acides fluorhydrique et hydrofluosilicique dissous se dégage avec la vapeur d'eau. Il est facile de fixer ces gaz sous forme de NaF et Na^2SiF^6 en faisant passer les produits de la combustion sur du carbonate de soude pulvérisé et sec. Nous avons essayé de faire adopter ce produit, mélangé d'une proportion convenable de kaolin, dans la fabrication des verres opacifiés. Ces essais ont été entrepris vers 1880, au moment où le prix de la cryolithe avait considérablement augmenté en raison de son accaparement par un seul et même commerçant. Les expériences faites par quelques industriels avaient fourni des produits irréprochables, mais les difficultés soulevées par les intermédiaires et les intéressés ne nous ont pas permis de monter la fabrication du fluorure de sodium sur une échelle industrielle.

D'ailleurs, le fluorure de sodium brut fabriqué à Wetzlar contenait toujours un peu d'acide phosphorique ; nous avons établi par le calcul que plusieurs centièmes de l'acide phosphorique soumis à la concentration étaient entraînés par les produits de la combustion et par suite perdus. Ce fait ne devrait évidemment pas se produire dans une installation parfaite ; mais il prouve que l'acide phosphorique est légèrement volatil, contrairement à l'opinion généralement répandue et qui veut qu'il soit absolument fixe.

La principale application de l'acide phosphorique consiste dans la fabrication des superphosphates doubles dont nous avons déjà parlé à plusieurs reprises. Elle ne diffère de la fabrication des superphosphates ordinaires que par la substitution de l'acide phosphorique à l'acide sulfurique. L'attaque s'effectue suivant l'équation :



$$Ca^3(PO^4)^2 + 4H^3PO^4 = 3CaH^4.2PO^4.$$

Les choses ne sont pas aussi simples en pratique car les produits employés renferment des impuretés de toute sorte, et la nature de l'acide phosphorique aussi bien que celle du phosphate jouent un rôle déterminant. Les phosphates qui sont le mieux appropriés à l'attaque par l'acide phosphorique sont ceux de la Somme et de Malogne sur la frontière franco-belge. Ils sont sableux et contiennent souvent une forte proportion de carbonate de chaux ; on mélange 100 parties de ces phosphates avec 400 parties d'acide phosphorique à 54 %. Cette opération s'effectue comme l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique ; un des appareils les plus convenables est le mélangeur de Lorenz. Pour élever l'acide phosphorique concentré on se sert, suivant les circonstances, de pompes à membrane, de pompes centrifuges ou d'injecteurs. Les premières sont d'un fonctionnement parfaitement sûr et peuvent être employées pour n'importe qu'elle différence de niveau ; les pompes centrifuges qui donnent toute satisfaction pour le transport de l'acide dilué donnent souvent lieu à des difficultés avec l'acide concentré lorsqu'il renferme des matières solides en suspension ou que la hauteur de refoulement est trop considérable. Les injecteurs à jet de vapeur sont d'un emploi très commode, mais la concentration de l'acide transporté est diminuée de 1 à 2° Baumé.

La différence entre le superphosphate ordinaire et le superphosphate double ne réside que dans la proportion de sulfate de calcium qu'ils renferment ; le superphosphate double est un phosphate monocalcique ne renfermant comme impuretés que quelques centièmes de plâtre et contenant un certain excès d'acide phosphorique libre. Le superphosphate double est d'une dessiccation moins facile que l'autre, et cette opération doit toujours se faire d'une façon très soignée.

Le procédé de fabrication qui vient d'être esquissé à grands traits paraît assez simple ; cependant il exige le contrôle permanent de l'analyse chimique et sa réalisation est d'autant plus difficile que l'on se trouve en présence de matières premières plus impures comme les phosphates de la Lahn ou de Liège. L'exemple suivant montre la richesse du champ d'action ouvert au chimiste par cette industrie :

En 1883, la fabrique de Wetzlar qui produisait environ 12 tonnes de superphosphate double par jour, fabriquait un produit renfermant environ 34 % de P^2O^5 soluble dans l'eau et 13 % sous une forme insoluble. Deux ans après, la teneur en P^2O^5 soluble était élevée à 43-45 % et celle en acide phosphorique insoluble n'était plus que de 3 à 6 %.

Sur 100 kilogrammes de P^2O^5 contenus dans le produit commercial, on en avait donc 72,3 % de solubles dans l'eau en 1883 et 90,8 % en 1885.

Comme l'acide phosphorique soluble dans l'eau se payait alors 60 centimes le kilogramme, tandis que l'acide phosphorique insoluble n'était généralement pas payé du tout, le procédé de fabrication employé en 1885 correspondait à une augmentation de bénéfices de 600 francs par jour, sans compter les avantages techniques réalisés par ce procédé.

Le point le plus important de toute la fabrication de l'acide phosphorique, c'est de dissoudre le moins possible de sesquioxyde de fer et d'alumine. On sait, en effet, que c'est la proportion de ces oxydes contenue dans le superphosphate qui détermine la rapidité de rétrogradation de l'acide phosphorique soluble. De plus, il est évident que l'on doit chercher à extraire l'acide phosphorique aussi complètement que possible en réduisant la consommation d'acide sulfurique au minimum, ainsi que la proportion de chaux, d'acide fluorhydrique, etc., contenue dans la solution obtenue.

Jusqu'en 1884, on croyait que l'extraction de l'acide phosphorique était d'autant plus complète que l'action de l'acide sulfurique était plus prolongée et l'on pensait qu'une température de 60 à 80° était nécessaire et même avantageuse. En conséquence, on mélangeait l'acide sulfurique avec l'eau dans les cuves à décomposition elles-mêmes, de façon à obtenir une température de 70° environ et l'on abandonnait la charge de phosphate au repos pendant 2 à 3 heures. Contrairement à ce que l'on pensait, des recherches poursuivies avec méthode et sur une échelle industrielle ont établi les points suivants :

1° La proportion de sesquioxydes (Fe^2O^3, Al^2O^3) contenus dans les liqueurs étendues d'acide phosphorique croît en raison de la durée de l'agitation et de la température ; les autres impuretés, HF, H^2SiF^6, CaO se comportent de façon analogue.

2° La proportion d'acide phosphorique contenue dans le résidu insoluble est parvenue à son minimum au bout de 20 minutes d'agitation environ ; elle augmente ensuite, mais de plus en plus lente-

ment et ceci d'autant plus que le phosphate est plus riche en fer. Il semble que l'on se trouve en présence d'une rétrogradation de l'acide phosphorique libre et dissous sous l'influence de l'oxyde de fer ; ce phénomène est donc analogue à celui que l'on observe avec les superphosphates.

3° La consommation d'acide sulfurique augmente avec la durée de la réaction et avec la température ; la proportion d'acide sulfurique contenue dans la liqueur étendue obtenue varie naturellement en sens inverse.

Ces recherches ont été effectuées avec les phosphates de la Lahn, mais leurs résultats ont été confirmés ultérieurement, surtout en ce qui concerne les points 1 et 3, par l'emploi des phosphates de Liège.

Ces résultats expérimentaux furent aussitôt mis à profit ; il était très facile d'abréger la durée de l'agitation et d'abaisser la température de la masse en effectuant la dilution de l'acide sulfurique dans un récipient convenable. De plus, cet acide étendu était refroidi par passage dans des tuyaux refroidis par circulation d'eau. En outre, le poids de matière traitée à chaque opération fut réduit à la moitié de la quantité primitivement employée.

Les avantages obtenus par cette modification furent énormes : diminution de la main-d'œuvre, suppression du travail de nuit après installation de nouveaux filtres-presses, économie d'acide sulfurique, extraction plus complète de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates, préservation des tissus filtrants d'une usure rapide. Mais l'avantage le plus appréciable fut surtout l'obtention d'un produit sensiblement plus riche en P^2O^5 soluble dans l'eau et possédant des propriétés physiques plus avantageuses. La composition moyenne du superphosphate double, fabriqué dès ce moment, fut la suivante :

$CaH^4 . 2PO^4$	60 %
H^3PO^4	9,5 »
$CaHPO^4$	4,5 »
$Ca^3(PO^4)^2$	2,0 »
(Fe, Al) PO^4	4,0 »
($CaSO^4$	5,0 »
MgO, Si, F, etc.	2,0 »
Sable, etc.	4,0 »
Humidité	9,0 »
	100 %

P^2O^5 total	48,1 %
P^2O^5 soluble H^2O	43,3 »

Mais tous les problèmes de la fabrication ne se trouvaient pas encore résolus. Un point important est la détermination exacte de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la décomposition. Elle ne peut être établie qu'en se basant sur la richesse en SO^3 de la liqueur étendue provenant de la charge précédente ; mais on ne dispose pas du temps nécessaire pour doser cet acide pondéralement. Le dosage par différence entre un titrage acidimétrique et un titrage par l'acétate d'urane est lui-même trop long et d'ailleurs insuffisamment exact. Le procédé suivant est à la fois très rapide et exact : on recueille 2 centimètres cubes de liqueur à examiner dans un tube à essai, on la précipite par 5 centimètres cubes de chlorure de baryum, puis on la dilue par addition d'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que l'on puisse lire un texte imprimé en caractères de grandeur déterminée à travers le liquide trouble. La dilution doit être d'autant plus grande que la liqueur renferme davantage d'acide sulfurique. Cette méthode de dosage aussi simple que pratique est due à C. Geissler de Copenhague autrefois chimiste à Wetzlar.

Si la charge manque d'acide sulfurique, la liqueur acide renferme une plus grande quantité de chaux. Il arrive souvent que la masse se prend en bouillie pendant l'évaporation et que le travail doit être interrompu. Cet inconvénient peut être évité en ajoutant une nouvelle quantité d'acide sulfurique et en remuant la masse, mais cette opération donne lieu à un abondant dégagement d'acide fluorhydrique. Une autre conséquence du manque d'acide sulfurique, c'est l'extraction incomplète de l'acide phosphorique.

Un excès d'acide a des inconvénients encore plus grands ; lorsque la solution d'acide phosphorique a été évaporée en présence d'un excès d'acide sulfurique, elle est à peu près inactive vis-à-vis du phosphate à attaquer, de la même façon que le serait l'acide sulfurique trop concentré. Le phosphate n'étant pas attaqué par l'acide, le fabricant est très embarrassé, car il se trouve en présence d'un mélange fluide de phosphate et d'acide phosphorique dont il ne sait que faire. Le meilleur procédé d'utilisation que l'on ait trouvé à Wetzlar, c'est d'absorber cet acide phosphorique par de la tourbe (1 partie de tourbe pour 3 parties d'acide). On obtient ainsi un produit renfermant 33 % de P^2O^5 que l'on mélange au superphosphate riche tout fabriqué, à moins qu'on ne puisse le vendre tel que. La richesse du superphosphate en P^2O^5 soluble se trouve ainsi augmenté mais son aspect est moins satisfaisant. Plus tard, on a trouvé un moyen assez simple pour rendre à cet acide phosphorique son activité, c'est de le traiter par de la chaux vive finement broyée. Mais l'acide phosphorique ainsi traité ne fournit jamais des résultats aussi satisfaisants que l'acide normalement fabriqué.

L'emploi de la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique exige une expérience approfondie, surtout lorsque la durée de l'agitation est courte.

Le tableau suivant donne un exemple des conditions de traitement de phosphates pauvres de la Lahn :

Le rendement obtenu pendant cette période de quatre ou cinq jours de travail est exceptionnellement défavorable, en raison de la pauvreté du phosphate traité. Dans les conditions normales, on obtient 90 % du rendement théorique.

Constituants	Matières mises en œuvre		Produits obtenus			
			Liqueur étendue		Liqueur concentrée	
	Phosphates	Acide sulfurique kilogrammes	kilogrammes	°/₀ du tout	kilogrammes	°/₀ du tout
SO^3	—	82 080	1 067	1,3	81 013	98,7
P^2O^5	48 011	—	40 665	84,7	7 342	15,3
CaO	68 885	—	2 135	3,1	66 750	96,9
$(Fe, Al)^2O^3$	37 330	—	970	2,6	36 360	97,4
Gangue, CO^2, HF, MgO, alcalis, etc.	71 494	—	Petite quantité Si, HF, MgO, alcali.	—	66 000 environ gangue	—
Total, humidité non comprise	225 720	—	45 000 environ	—	257 500	—

La différence entre la somme des produits obtenus et celle des produits mis en œuvre représente le poids des constituants dégagés à l'état gazeux (CO^2 et HF).

La mise en liberté de ces acides correspond à une perte ou plutôt à une dépense exagérée d'acide sulfurique. Pour se rendre compte de son importance, il suffit de calculer que la mise en liberté des 40 665 kilogrammes de P^2O^5 aux dépens du phosphate tricalcique pur n'aurait exigé que 57 855 kilogrammes de SO^3. Il y a donc près de 30 °/₀ de l'acide sulfurique employé qui ne servent qu'à neutraliser les impuretés accompagnant $Ca^3(PO^4)^2$ dans le phosphate naturel. La présence du carbonate de chaux dans le phosphate ne présente que des inconvénients, car il augmente la quantité des boues de sulfate de calcium laissées comme résidu par la fabrication de l'acide phosphorique. On ne peut donc traiter que des phosphates pauvres en acide carbonique ou, ce qui revient à peu près au même, pauvres en chaux. L'absorption d'acide par la chaux combinée à la silice ou à l'acide fluorhydrique peut être partiellement évitée en diminuant la durée de l'opération et en opérant à température plus basse. En effet, le silicate de chaux et le fluorure de calcium ne sont décomposés que très progressivement et d'autant plus lentement que la température est moins élevée.

Le fer et l'alumine se comportent de façon très différente suivant la forme sous laquelle ils se trouvent. Les hydroxydes et les phosphates de fer et d'alumine sont facilement dissous, les oxydes le sont moins aisément et les silicates encore moins. La majeure partie de la forte proportion de fer contenue dans les phosphates de la Lahn est sous forme de Fe^2O^3 ; aussi ces phosphates se prêtent-ils particulièrement bien à l'extraction de l'acide phosphorique, bien qu'ils renferment 10 à 17 °/₀ de $Fe^2O^3 + Al^2O^3$. C'est pour la même raison que les phosphates brun foncé et riches en fer de la Dehrner Revier sont plus faciles à traiter que ceux de Weilburg et de Kubach qui sont pauvres en fer et peu colorés.

Malheureusement, cette industrie autrefois florissante, a depuis longtemps disparu. Les phosphates extraits des gisements de la Lahn ne peuvent plus supporter la concurrence des phosphates étrangers importés à bas prix.

Les seuls phosphates assez bon marché parce qu'ils sont pauvres et qu'ils ne peuvent servir qu'à l'extraction de l'acide phosphorique sont ceux de Liège. Aussi sont-ils utilisés comme matière première par la Société anonyme des engrais concentrés, à Engis près Liège (Belgique), qui est actuellement la seule usine fabriquant l'acide phosphorique sur une grande échelle.

* * *

Les boues de sulfate de chaux restant dans le filtre-presse forment, comme nous l'avons déjà vu, un sous-produit très gênant. Il renferme en moyenne 40 à 50 °/₀ d'eau ; on le transporte dans cet état et on l'accumule en tas élevés. Pendant les chaleurs de l'été, la masse se dessèche superficiellement ; on peut alors la réduire en poudre sèche facile à épandre. Pendant les années humides on a recours à la dessiccation sur des plaques de fonte chauffées. Ce produit renferme 60 °/₀ de SO^4Ca et 3 à 4 °/₀ de P^2O^5 dont 1 °/₀ soluble dans le citrate et 0,25 °/₀ soluble dans l'eau. On s'est efforcé de trouver un débouché pour ce produit en le recommandant pour la conservation du fumier de ferme et pour l'épandage dans les écuries. Cet emploi est parfaitement rationnel, car le sulfate de chaux précipité réagit facilement avec le carbonate d'ammonium du fumier pour donner du sulfate d'ammonium ; de plus, sa teneur en acide phosphorique améliore sensiblement la qualité du fumier de ferme. Il est évident que ce produit ne saurait supporter aucun frais de transport à longue distance et son prix de vente correspond à peu près aux frais de dessiccation, de broyage et de chargement. Le prix de vente des boues de sulfate de chaux ne constitue qu'une faible source de recettes, tandis que les frais d'enlèvement et de mise en tas entrent pour une proportion élevée dans les frais généraux. Pour se débarrasser de ces résidus, les usines de Müller, Packard et Cᵒ de Wetzlar ont dû acheter pour plus de 37 000 francs de terrains et faire construire un transporteur par câble aérien de 20 000 francs.

* * *

Nous avons déjà indiqué que le superphosphate riche doit être séché artificiellement. Cette dessiccation s'effectue en faisant passer sur le phosphate un grand volume d'air chauffé à température plus ou moins élevée mais toujours régulière. Le mieux est de faire progresser la matière à sécher en sens inverse du courant d'air chaud. Les premiers fours construits pour effectuer cette opération étaient d'une construction assez primitive et ne répondaient nullement à ces conditions. La matière était desséchée d'une façon très irrégulière : certaines portions contenaient trop d'eau, d'autres avaient été surchauffées et leur acide phosphorique soluble avait partiellement rétrogradé. Pour diriger la dessiccation d'une façon rationnelle, on chercha à déterminer au laboratoire la température maximum à laquelle on peut l'effectuer sans que la rétrogradation se manifeste. Le résultat de ces essais, effectués sur un superphosphate riche de la Lahn, fut contraire à toutes les prévisions. Jusqu'à 120° la proportion d'acide phosphorique soluble ne subit aucune modification ; au-dessus de 120° et jusqu'à 170° elle augmente considérablement ; enfin, la rétrogradation tant redoutée ne se manifeste qu'au-dessus de 170°. Cette façon de se comporter, qui peut sembler très bizarre au premier abord, s'explique par ce fait que H^3PO^4 et $CaHPO^4$ qui se trouvent en état d'équilibre dans le superphosphate à la température ordinaire, agissent l'un sur l'autre à température plus élevée en formant $CaH^4(PO^4)^2$.

Ce point étant établi, il s'agissait d'utiliser cette propriété en opérant la dessiccation à la température optimum de 170°. Ce problème est très difficile et à ma connaissance, il n'est pas encore résolu d'une façon parfaite. Cependant, les séchoirs à tunnel chauffés au coke et alimentés d'air sous pression, tels que les construit la maison Fellner et Ziegler constituent un progrès sensible, bien qu'ils ne permettent pas de maintenir la température absolument régulière dans le séchoir.

Le superphosphate riche préparé à l'aide du phosphate de Liège se comporte d'une façon complètement différente. On ne constate pas d'augmentation de l'acide phosphorique soluble, tandis que la rétrogradation commence à se manifester dès 120°. La raison de cette différence de propriété n'a pas encore été découverte, à ma connaissance du moins ; on a simplement constaté que chaque phosphate exigeait un traitement particulier. Les phosphates les plus faciles à travailler sont évidemment les plus pauvres en fer et en alumine ; tels sont ceux de la Floride que l'on emploie comme matière première dans une fabrique suédoise.

Le broyage du superphosphate desséché s'effectue au moyen d'un désintégrateur, comme celui du superphosphate ordinaire, et n'offre aucune difficulté.

Les frais d'installation d'une usine produisant journellement 7 500 kilogrammes d'acide phosphorique à 55 % peuvent s'estimer comme suit :

	Marks
4 ou 5 filtres-presse	25 000
3 pompes à membrane	6 000
2 pompes centrifuges	600
1 grande cuve à agitateur et 3 petites	2 000
Dispositif pour la dilution de l'acide et son refroidissement	1 000
Réservoir pour l'acide à 52 B., 10 mètres cubes	300
Réservoir pour l'acide sulfurique à 35-40° B., 20 mètres cubes	500
2 bacs mesureurs pour l'acide	100
2 réservoirs pour eaux de lavage, 15 mètres cubes	400
Réservoir pour l'acide phosphorique étendu, 40 mètres cubes	1 000
Réservoir pour l'acide phosphorique concentré, 10 mètres cubes	300
Pompe à membrane pour acide phosphorique concentré	1 600
Four à évaporation pour l'acide phosphorique	1 000
Tuyautage en plomb et divers	2 200
Machines à vapeur de 25 chevaux et transmissions	5 000
	50 000 marks

En 1892, le prix des matières premières a varié entre 0 fr. 05 et 0 fr. 10 par kilogramme de $Ca^3(PO^4)^2$ ou entre 0 fr. 12 et 0 fr. 20 par kilogramme de P^2O^5 contenu dans le phosphate broyé, suivant sa qualité. En général, le phosphate de Liège est moins bon et meilleur marché que celui de la Lahn ; il fournit un meilleur rendement, mais un produit de moins bonne qualité. Les frais entraînés par l'obtention de 1 kilogramme de P^2O^5 sous forme de solution à 55 % s'élèvent à 0 fr. 40 environ ; ils se décomposent comme il suit :

Prix du phosphate brut	0,20 fr.
Acide sulfurique à 50 B. (2.50 fr. les 100 kilog.)	0,10 »
Charbon	0,035 »
Main d'œuvre	0,02 »
Matières premièrss diverses, tissus filtrants, éclairage, réparations, etc.	0,01 »
Amortissement et intérêts, frais généraux	0,035 »
	0,40 fr.

La fabrication de l'acide phosphorique a subi une crise profonde dans le cours de ces dernières années ; vers 1890, elle était effectuée dans les établissements suivants :

1. H. et E. Albert Biebrich sur Rhin.
2. Müller, Packard et Cie, Wetzlar sur Lahn.
3. Société Colombia, Mülheim sur Rhin.
4. H. J. Merck et Cie, Vienenburg.

5. Chemische Fabrik Union Stettin.
6. Chemische Düngerfabrik Kaiserlautern.
7. Edward Packard Ipswich (Angleterre).
8. Société anonyme des engrais concentrés, Engis près Liège (Belgique).
9. Chemische Fabrik, Haren près Bruxelles.
10. Skanska Superphosphat och Svafvelsyre-Fabriks Act Bol, Helsingborg (Suède).
11. The American Phosphate Comp. Baltimore.
12. Enfin une maison de Bilbao (Espagne).

D'après les renseignements que nous possédons, les usines 1, 7, 8, 9 et 10 sont les seules qui fonctionnent actuellement. Quatre fabriques (2, 3, 6 et 11) ont cessé d'exister et l'on remarquera que, parmi celles-ci, se trouve la maison Müller, Packard et Cie de Wetzlar qui avait grandement contribué à la mise au point du procédé.

Les usines de Biebrich (H. et F. Albert) qui ont également participé à cette étude réalisent encore l'extraction de l'acide phosphorique, mais presque uniquement en vue de la fabrication des phosphates, la production du superphosphate riche ayant perdu son importance primitive. Il en est de même des usines de Haren, près Bruxelles.

Parmi les phosphates dont nous devons encore étudier la fabrication, le plus important et le plus employé est le phosphate de soude Na^2HPO^4, 12 aq. qui cristallise en aiguilles monocliniques renfermant 20 % de Na^2O, 20 % de P^2O^5 et 60 % d'eau. La consommation de ce sel, facile à obtenir pur, est très importante, en raison de ses nombreuses applications dans l'apprêt, la teinture et l'impression des tissus.

Pour l'obtenir, il suffit de neutraliser l'acide phosphorique par le carbonate de soude ; les seules difficultés sont dues à la présence de nombreuses impuretés.

L'oxyde de fer, l'alumine, la chaux, la magnésie, l'acide fluorhydrique et l'acide hydrofluosilicique se précipitent complètement sous forme d'une boue jaune, lorsqu'on neutralise l'acide à chaud par un faible excès de carbonate ; on neutralise ensuite exactement par une petite quantité d'acide phosphorique, mais l'acide sulfurique et l'arsenic doivent être éliminés au préalable.

L'acide sulfurique peut être précipité presque entièrement sous forme de sulfate de calcium en ajoutant la quantité nécessaire de chaux vive à l'acide phosphorique ramené à 45° Baumé ; en solution *acide* la chaux se combine de préférence à l'acide sulfurique. Elle se comporte d'une façon tout à fait différente vis-à-vis des solutions neutres de phosphate et de sulfate de soude ; aussi l'acide sulfurique qui s'accumule peu à peu dans les eaux-mères de cristallisation du phosphate de soude, malgré l'épuration préalable, ne peut-être précipité par addition de chaux. Le mieux est d'employer ces eaux-mères à la fabrication de phosphate de chaux précipité en leur ajoutant du chlorure de calcium et recueillant le précipité sans le laver. La présence d'une petite quantité de chlorure de sodium rend le produit plus savoureux pour le bétail et les faibles quantités de sulfate de chaux précipitées simultanément ne présentent aucun inconvénient.

L'élimination de l'arsenic contenu dans l'acide phosphorique ne présente pas de difficulté ; s'il est en petite quantité, il suffit de jeter quelques cristaux de sulfure de sodium dans le réservoir et d'agiter ; le sodium se combine avec l'acide phosphorique et l'hydrogène sulfuré précipite l'arsenic sous forme de trisulfure. Si la proportion d'arsenic est considérable, il est préférable d'effectuer la décomposition du sulfure de sodium dans un appareil spécial et de faire barboter l'hydrogène sulfuré dans l'acide phosphorique en l'aspirant au moyen d'un injecteur à jet de vapeur.

Cette méthode est également la seule applicable pour la préparation d'acide phosphorique pur pour l'industrie (renfermant encore du fer et de l'alumine). Ce produit possède une certaine importance commerciale, il est surtout employé pour l'épuration des jus sucrés.

Le précipité formé par le carbonate de soude se compose de phosphates de fer, d'alumine et de chaux et de fluorure de calcium ; à l'état sec, il contient environ 35 % de P^2O^5 et peut être vendu comme engrais.

La liqueur filtrée de phosphate de soude doit marquer 26 à 28° Baumé à chaud pour fournir de beaux cristaux ; ceux-ci sont purifiés par lavage et essorage.

On pourrait songer à faire agir l'acide phosphorique sur le chlorure de sodium en vue d'obtenir de l'acide chlorhydrique comme produit accessoire ; mais ce procédé n'est pas susceptible d'applications pratiques, car il fournit du métaphosphate de soude complètement insoluble dans l'eau et dans les acides.

On a fréquemment essayé de préparer de l'acide phosphorique chimiquement pur, tel qu'il est généralement obtenu par combustion du phosphore, en partant de l'acide phosphorique industriel. Le problème peut parfaitement être résolu, mais il est nécessaire de partir du phosphate de soude qui est le produit le plus pur préparé en partant des phosphates naturels. Le phosphate de soude doit être déshydraté, puis décomposé par la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique concentré ; l'acide anhydre H^3PO^4 est alors isolé par extraction à l'aide de l'alcool ou de tout autre dissolvant approprié. Le prix de 1 kilogramme de P^2O^5 sous forme de phosphate de soude est d'environ 1 fr. 25.

Le pyrophosphate $Na^4P^2O^7$ s'obtient facilement en chauffant fortement le phosphate neutre.

Les phosphates purs de potasse et d'ammoniaque n'ont pas la même importance que le sel de soude ; ils sont d'ailleurs plus difficiles à obtenir, surtout le sel de potasse qui cristallise mal. Parmi les sels ammoniacaux, le sel monobasique AmH^2PO^4 est le plus stable et celui qui cristallise le mieux ; il se présente sous forme de prismes tétragonaux allongés, durs et anhydres. Ce sel est préparé à l'aide du produit impur vendu comme engrais sous le nom de phosphate d'ammoniaque.

Le phosphate d'ammoniaque impur est obtenu comme le sulfate en faisant arriver les vapeurs ammoniacales dans la solution acide. L'ammoniaque est fournie par les eaux de condensation du gaz d'éclairage ; on se servait à Biebrich de l'appareil de Feldmann pour cette opération. Le sel formé n'est pas séparé des impuretés qui se précipitent en même temps ; la masse totale est vendue comme engrais. Le

phosphate Am^2HPO^4 ne tarde pas à apparaître à la surface sous forme de masses cristallines qu'il est facile de recueillir et de purifier par recristallisation.

Pour préparer par simple neutralisation un engrais à base de potasse, il serait nécessaire de se servir du carbonate de cette base, mais ce produit est beaucoup trop coûteux. Cependant, jusqu'en 1892, on a préparé à Biebrich de petites quantités de phosphate de potasse en neutralisant la potasse par l'acide phosphorique. Le produit obtenu n'était pas de bonne qualité, car il renfermait beaucoup de P^2O^5 et de K^2O insolubles dans l'eau.

A cette époque, on cherchait, de tous côtés, de nouveaux procédés de préparation des engrais chimiques. Dans une brochure parue en 1892, Paul Wagner (1) venait de lancer l'idée des engrais concentrés, idée dont la réalisation fut poursuivie avec persévérance, par Henri Albert, directeur des usines de Biebrich. Ces engrais concentrés étaient constitués par un mélange en proportions variables de phosphates de potasse et d'ammoniaque et d'azotate de potasse.

Depuis 1886, on connaissait le sulfophosphate de potasse et son analogue, le sulfophosphate d'ammoniaque, sels qui furent préparés à peu près en même temps, par von Gruber, à Vienenburg, et par nous-même à Wetzlar. Mais ces sels ne conviennent pas pour la préparation des engrais concentrés, car ils renferment une trop forte proportion d'acide sulfurique.

Cependant, ces sulfophosphates (2) sont intéressants à plusieurs points de vue et ils possèdent des propriétés si précieuses, qu'il est difficile de comprendre que l'agriculture n'en fasse pas une grande consommation. Les usines de Wetzlar les fabriquaient autrefois sur une assez grande échelle, principalement pour l'exportation aux Indes néerlandaises ; mais cette production a cessé en même temps que les autres branches de la fabrication.

Si l'on mélange de l'acide phosphorique à 55 % avec un poids égal de sulfate de potasse ou d'ammoniaque et que l'on chauffe à 80°, il y a combinaison des deux produits et, après refroidissement, on obtient un sel parfaitement sec et pouvant être pulvérisé qui est un produit d'addition :


$$K^2SO^4 + H^3PO^4 = KHSO^4 + KH^2PO^4$$


$$Am^2SO^4 + H^3PO^4 = AmHSO^4 + AmH^2PO^4$$

Le premier sel renferme 24 % de P^2O^5 et 27 % de K^2O, le second 25 % de P^2O^5 et 10,5 % d'azote. L'acide phosphorique se trouve presque tout entier sous une forme soluble dans l'eau ; la proportion d'acide sulfurique est de 30 % environ. Il est à remarquer que l'on ne peut pas préparer dans ces mêmes conditions le sel de soude correspondant.

La fabrication est extrêmement simple. La quantité nécessaire de sulfate (100 de Am^2SO^4 pour 55 de P^2O^5 ou 100 de K^2SO^4 pour 48 de P^2O^5) est dissoute dans une solution étendue d'acide phosphorique, telle qu'elle est fournie par le traitement des phosphates. La dissolution est concentrée par un serpentin de vapeur, ou tout autre moyen jusqu'à ce que son point d'ébullition se soit élevé à 110°, dans le cas du sel de potasse ou à 140° dans le cas du sel d'ammoniaque. La masse est alors coulée dans des récipients refroidis par circulation d'eau et remuée jusqu'à ce qu'elle se solidifie. Ce procédé de fabrication est nettement plus économique que celui du superphosphate riche, si l'on rapporte les frais de fabrication à 1 kilogramme de P^2O^5, soluble dans l'eau. En outre, il faut tenir compte des avantages que le sulfophosphate doit à son caractère acide : il se mélange aisément aux terres argileuses ou très calcaires et il peut être employé en même temps que les scories de déphosphoration ou la chaux broyée. On sait, en effet, que les scories Thomas renferment une forte proportion de chaux, ce qui ne permet de les mélanger, ni avec des sels ammoniacaux, ni avec des superphosphates ; la chaux entraîne une perte d'azote dans le premier cas, ou une rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans le second cas. Ces pertes ne sont nullement à craindre en ce qui concerne les mélanges de scories Thomas et de sulfophosphate d'ammoniaque ; bien au contraire, il y a augmentation de la proportion d'acide phosphorique soluble qui peut s'élever jusqu'à 13 % de la quantité totale de P^2O^5 (3).

Un autre avantage découlant du caractère acide des sulfophosphates, c'est qu'on peut se servir pour leur préparation de phosphates impurs, particulièrement riches en oxyde de fer et en alumine. Il est possible que cette circonstance les remette en vogue lorsque les gisements actuels de phosphates purs commenceront à s'épuiser.

Il existe une variété de phosphates naturels dans lesquels la proportion de chaux est très faible et dont la base principale est l'alumine plus ou moins mélangée d'oxyde de fer ; tel est, par exemple, le phosphate de Redonda. Ces phosphates ne peuvent servir ni à la fabrication du superphosphate, ni à celle de l'acide phosphorique, car ils sont très difficilement attaquables par l'acide sulfurique. Les sulfophosphates fournissent le moyen d'utiliser ces phosphates qui sont très bon marché car ils ne sont guère susceptibles d'autres applications. La méthode d'utilisation, qui n'a pas été publiée jusqu'à ce jour, repose sur la réaction suivante :


$$2\,AlPO^4 + 4\,AmHSO^4 + H^2SO^4 = Al^2(SO^4)^3 + 2\,(AmHSO^4\ AmH^2PO^4)$$

Le phosphate finement pulvérisé est fondu à la température de 120-140° avec du bisulfate d'ammoniaque et un excès d'acide sulfurique. La durée de l'opération dépend de la nature de la matière première ; elle est de 2 à 3 heures en général. L'eau qui s'évapore doit être remplacée au fur et à mesure de sa disparition. L'attaque peut s'effectuer d'une façon plus rapide et plus complète, en opérant sous pression et à haute température dans de grands autoclaves en fer. Il est certain que l'installation ainsi nécessaire est un peu coûteuse, mais il est vraisemblable que l'amélioration des résultats obtenus et la

(1) *Die Anwendung kunstlicher Dungemittel im Obst-und Gemusebau*, Berlin, **1892**.
(2) *Z. angew. Ch.*, **1891**, p. 478.
(3) *Deutsche landw. Presse*, **1887**, n° 67, p. 455.

diminution des frais de traitement compenseraient cette dépense. Rappelons que la décomposition du kaolin par l'acide sulfurique s'effectue également sous pression de 6 atmosphères dans des autoclaves de 2 mètres cubes de capacité.

Le produit fourni par la réaction est un mélange de sulfophosphate d'ammoniaque et de sulfate d'alumine ; la présence de ce dernier sel le rend hygroscopique et s'oppose à son emploi sous cette forme. Mais il est facile de remédier à cet inconvénient : une addition convenable de sulfate d'ammoniaque fixe le sulfate d'alumine sous forme d'alun ammoniacal. On obtient ainsi un produit qui se conserve aussi sec que le superphosphate ordinaire. La réaction fondamentale est alors la suivante :



$$AlPO^4 + 3\,AmHSO^4 = AlAm\,(SO^4)^2 + AmHSO^4 + AmH^2PO^4$$

Si le phosphate de Redonda renferme 40 % de P^2O^5, la composition de l'engrais obtenu s'établit comme il suit :

100	Phosphate	40 P^2O^5
112	Sulfate d'ammoniaque	24 Az
130	Acide sulfurique à 50 Bé.	81 H^2SO^4

Au total, on obtient environ 300 parties d'engrais à 8 % d'azote, 13 % de P^2O^5 total dont 11 % de soluble dans l'eau.

Si l'on trouve que l'engrais renferme relativement trop d'azote, il est facile d'y remédier en remplaçant le sulfate d'ammoniaque employé pour la formation de l'alun par du sulfate de potasse :



$$AlPO^4 + 2\,AmHSO^4 + KHSO^4 = AlK\,(SO^4)^2 + AmHSO^4.\,AmH^2PO^4$$

Une addition de sel de potasse supérieure à celle qui correspond à la formation de l'alun rend les opérations plus difficiles.

Il est d'ailleurs facile de prévoir que ce procédé peut être employé pour l'obtention d'alun d'ammoniaque ; il suffit de lessiver le produit, déconcentrer la solution et de la faire cristalliser. Les frais résultants de ces opérations seraient largement couverts par la vente du sulfate d'alumine sous forme d'alun ammoniacal qui est un produit très employé et la richesse de l'engrais obtenu serait augmentée dans une proportion notable.

Ce procédé permet d'utiliser près de 90 % de l'acide phosphorique contenu dans le phosphate de Redonda.

Nous avons déjà vu que le sulfophosphate de potassium ne peut être substitué au phosphate pour la préparation des engrais concentrés. Il s'agit donc de le débarrasser des 30 % d'acide sulfurique qu'il contient. Le moyen qui semble tout indiqué, c'est d'employer la chaux. On a déjà proposé de décomposer le phosphate monocalcique (superphosphate dissous) par le sulfate de potasse mais ce procédé n'a jamais pu être appliqué, car le sulfate de chaux se précipite à un grand état de division qui rend impossible toute filtration et évaporation.

Si l'on emploie la chaux sous forme de carbonate pulvérulent et insoluble, et qu'on la fasse agir sur le sulfophosphate de potasse dissous, le sulfate de chaux se sépare sous la même forme et sa séparation par filtration du liquide ne présente plus aucune difficulté (1). Pour s'expliquer ce fait, on peut admettre que l'acide sulfurique du sulfophosphate se combine avec la chaux pour donner du sulfate de chaux, le sulfate de potasse est à nouveau transformé en sel double $KHSO^4 + KH^2PO^4$ par addition d'acide phosphorique, puis l'acide de $KHSO^4$ réagit de nouveau avec $CaCO^3$ et ainsi de suite. L'ensemble de ces réactions successives peut se représenter comme suit :



$$K^2SO^4 + 2\,H^3PO^4 + CaCO^3 = 2\,KH^2PO^4 + CaSO^4 + CO^2 + H^2O.$$

Mais en réalité, la réaction n'est pas aussi simple ; en particulier, il se forme du phosphate de chaux insoluble par l'action directe de l'acide phosphorique sur le carbonate de chaux. Si l'on voulait traiter directement une solution de sulfate de potassium dans l'acide phosphorique étendu par $CaCO^3$, on éprouverait une perte considérable d'acide phosphorique. En outre, le lavage du précipité de sulfate de chaux contenant P^2O^5 et l'évaporation des eaux de lavage entraîneraient des frais qui compromettraient toute l'économie du procédé. La solution aussi simple qu'élégante du problème est fournie par l'emploi de la craie phosphatée (craie grise) que l'on trouve dans le sud de la Belgique. Cette substance, que l'on n'a pas encore trouvé le moyen d'utiliser d'une façon rémunératrice, contient environ 30 % de $Ca^3(PO^4)^2$, à côté d'une proportion prédominante de $CaCO^3$; son prix est par suite très bas.

Il est facile de prévoir que lorsque le carbonate de calcium est employé sous forme de craie phosphatée, dans la réaction précédente, le résidu de la filtration est un mélange de phosphate et de sulfate de chaux qui ne renferme qu'une faible proportion d'acide phosphorique, mais qui peut très bien servir pour l'extraction de cet acide. Et lorsque l'acide phosphorique obtenu doit être employé pour la production du phosphate de potasse, il n'est nullement nécessaire de laver les tourteaux de phosphate et de sulfate de chaux obtenus au filtre-presse, car le phosphate de potasse qu'ils retiennent rentrera en fabrication lors de l'extraction de l'acide phosphorique. Il en est de même des petites quantités d'acide phosphorique précipitées par la craie ; un des avantages de l'emploi de la craie phosphatée, c'est que cette précipitation ne s'effectue que dans une très faible mesure car la réaction est beaucoup plus régulière. Lors de l'emploi du calcaire sur une grande échelle, on constata que le précipité de sulfate de chaux entraînait de la potasse sous une forme insoluble ; ce fait fut attribué à la formation d'un phosphate double insoluble de calcium et de potassium. Il est à remarquer que l'emploi de craie phosphatée évite également cet inconvénient.

Le procédé, pour lequel la maison H. et E. Albert prit un brevet (2) fut appliqué sur une grande échelle à Biebrich comme il suit :

(1) *Chem. Ztg.*, **1893**, p. 1267.
(2) *D. R. P.*, nº 69491.

Dans un grand réservoir doublé de plomb et muni d'un agitateur, on introduisait un volume connu d'acide phosphorique à 10 $^0/_0$ environ, dans lequel on dissolvait la quantité nécessaire de sulfate de potasse. On ajoutait ensuite peu à peu, mais sans chauffer, la quantité calculée de craie phosphatée, finement broyée. Au bout d'une heure, la réaction étant terminée, on séparait la liqueur de phosphate de potasse du résidu à l'aide d'un grand filtre-presse, puis on la concentrait par la vapeur jusqu'à consistance pâteuse. Par dessiccation ultérieure dans une étuve chauffée par la vapeur à 70-80°, on obtenait le sel sec et assez dur pour pouvoir être essoré. Le résidu contenu dans le filtre-presse tombait directement dans une cuve plombée, également munie d'un agitateur et contenant la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour la décomposition du phosphate. La décomposition étant effectuée, on réalisait de nouveau la séparation du résidu solide au moyen du filtre-presse, mais en ayant soin de le laver complètement, les eaux de lavage servant pour la dilution de l'acide sulfurique. La liqueur filtrée renfermant simultanément de l'acide phosphorique et du phosphate de potasse retournait directement dans la première cuve.

Le produit obtenu dans ces conditions renferme 38 à 40 $^0/_0$ de P^2O^5, presque complètement soluble dans l'eau, et 31 à 33 $^0/_0$ de K^2O ; il contient en outre quelques centièmes d'impuretés : chaux, acide sulfurique, etc.

Les salines de Neustassfurt [1] ont également indiqué un procédé permettant de préparer du phosphate de potasse pur et riche en partant du chlorure de potassium. Ce procédé repose sur l'observation suivante : lorsqu'on décompose, à la température du rouge, du chlorure de potassium par de l'acide phosphorique, on obtient un métaphosphate qui est par lui-même complètement insoluble dans l'eau et dans les acides, mais qui se transforme en une modification facilement soluble lorsqu'on le refroidit brusquement.

La décomposition s'effectue dans un four à moufle ordinaire, semblable à ceux que l'on emploie pour la fabrication du sulfate de soude ; les vapeurs d'acide chlorhydrique sont condensées par le procédé connu et le métaphosphate fondu est coulé en minces couches sur des plaques froides, dès qu'il sort du four. Après pulvérisation, le produit qui se conserve bien et reste sec renferme environ 50 $^0/_0$ de P^2O^5 et 45 $^0/_0$ de K^2O.

Bien que l'emploi du phosphate de potasse et des engrais concentrés n'ait pas acquis toute l'importance que l'on pouvait espérer, on peut en tirer de grands avantages pour la culture maraîchère. La principale raison qui s'oppose à leur utilisation pour la grande culture, c'est leur prix toujours élevé, mais cet inconvénient est atténué par la diminution des frais de transport pour les pays d'outre-mer. Pour certaines cultures, celles des fraises en particulier, l'emploi d'un mélange de phosphate et d'azotate de potasse permet d'obtenir des résultats surprenants aux points de vue de la précocité et du rendement avec une dépense très faible.

Nous avons encore à nous occuper d'un produit obtenu en imprégnant la tourbe avec de l'acide phosphorique. La fabrication de ce produit fut préconisée en 1892, par la Société allemande d'agriculture pour arrêter la putréfaction des déjections animales ou des matières fécales, en tenant les germes que celles-ci peuvent contenir et en s'opposant ainsi à la propagation des maladies contagieuses. Les premiers essais tentés dans ce sens avaient recours à l'emploi de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, mais ils ne fournirent pas de résultats satisfaisants : l'acide chlorhydrique est trop volatil et l'acide sulfurique carbonise les fibres de la tourbe si bien qu'il est difficile de dépasser la proportion de 2 $^0/_0$. L'acide phosphorique ne présente aucun de ces inconvénients et aucune difficulté ne s'oppose à ce qu'on prépare de la tourbe renfermant 10 $^0/_0$ et même 15 $^0/_0$ de P^2O^5.

En 1893, les fabriques d'explosifs Nahnsen et Cie de Dömitz entreprirent sur notre recommandation des essais de fabrication en grand et d'application de la tourbe imprégnée d'acide phosphorique. Des échantillons de produits obtenus furent exposés à Munich sous les auspices de la Société allemande d'agriculture et obtinrent une récompense.

Il est certain que la tourbe imprégnée d'acide phosphorique possède des propriétés qui la rendent particulièrement appropriée à arrêter la décomposition des matières fécales. L'acide phosphorique fixe l'azote qui se dégage au début de la décomposition et arrête celle-ci. De ce fait, ces matières conservent la totalité de l'azote qu'elles renferment à l'état frais et l'acide phosphorique accroît considérablement leur valeur comme engrais. De plus, les expériences de Fraenkel, Klipstein et Burow ont clairement établi que tous les germes morbides qui pourraient exister (typhus, choléra, morve, clavelée) sont sûrement détruits [2]. Klipstein a constaté que, sous ce rapport, la tourbe à l'acide phosphorique est nettement supérieure à un produit renfermant 10 $^0/_0$ d'acide sulfurique libre qu'il avait lui-même préparé.

Pour se rendre compte de l'intérêt que présente la conservation de l'azote contenu dans les déjections animales, nous ferons le calcul suivant pour l'Allemagne. La quantité d'azote contenue dans les matières fécales, s'élève annuellement à 220 000 tonnes ; les déjections des animaux domestiques de ce même pays (chevaux, bœufs, moutons, chèvres, porcs) en renferment elles-mêmes 1 700 000 tonnes, ce qui représente une valeur totale de plus de 2 000 millions [3]. D'après A Meyer, les matières fécales fraîches renferment plus de 1 $^0/_0$ d'azote, tandis qu'après putréfaction, elles n'en renferment plus que 0,35 $^0/_0$ et pour le fumier de ferme les conditions sont les mêmes. Il est vraiment regrettable qu'une question présentant un intérêt économique aussi grand éveille aussi peu d'intérêt.

La fabrication de la tourbe imprégnée d'acide phosphorique est très simple ; on fait absorber la quantité nécessaire d'acide étendu et chaud par la tourbe et l'on dessèche la masse humide. On peut se servir pour cela de la tourbe désagrégée et séchée ou de la tourbe humide telle qu'on l'extrait du sol. Dans ce

(1) *D. R. P.*, n° 66976 ; *Wagners Jahresberichte*, **1893**, p. 443.
(1) *Die Keimtötente Wirkung des Torfmulls*, par J.-H. Vogel. Prenzlau, **1894**.
(1) *Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe*. J.-H. Vogel, Berlin, **1896**.

dernier cas, le produit doit être séché, puis désagrégé par passage dans un cylindre déchiqueteur et enfin pressé en balles pour faciliter l'expédition. A notre connaissance, cette industrie n'est exercée nulle part ; la raison la plus plausible, c'est que les gisements des phosphates sont généralement très éloignés des couches de tourbe et que ces deux industries sont très différentes. Cependant, il serait relativement aisé d'organiser cette fabrication d'une façon économique ; un des grands avantages, c'est que l'on peut employer les phosphates les plus pauvres et les plus impurs à la seule condition qu'ils se prêtent à l'extraction, car l'acide phosphorique, une fois mis en dissolution, se conserve dans le produit sous une forme soluble dans l'eau. Il ne serait pas difficile de créer un débouché pour la tourbe imprégnée d'acide phosphorique car la tourbe ordinaire et le plâtre phosphaté sont déjà employés depuis longtemps et en grande quantité, soit pour remédier à l'insuffisance de litière dans les étables, soit pour prévenir la décomposition des déjections animales. Or, il n'existe sûrement aucune matière agissant aussi activement que la tourbe à l'acide phosphorique pour détruire les germes morbides, fixer l'ammoniaque, absorber le purin et assainir l'atmosphère des étables, tout en enrichissant le fumier de ferme d'un élément très utile.

L'emploi de la tourbe pulvérisée et imprégnée d'acide phosphorique pour la fixation de matières fécales est plus difficile. On se heurte ici à la question de l'élimination de ces matières qui a été résolue dans presque toutes les grandes villes par le procédé du tout à l'égout. Dans les petites villes comme Stade et Münde, par exemple, qui ont rendu l'emploi de la tourbe, obligatoire, l'achat de la tourbe, la fabrication et la vente de l'engrais présentent des difficultés pratiques considérables pour éviter toute tromperie. Par contre, l'emploi de ce moyen est tout indiqué dans les grands domaines qui peuvent utiliser eux-mêmes l'engrais obtenu, et cela d'autant plus que dans ce cas on peut éviter de le dessécher. S'il est nécessaire d'obtenir un produit sec, il faut avoir recours aux dispositifs spéciaux de Venuleth et Ellenberger (Darmstadt) qui ont fourni de très bons résultats, à la fabrique de poudrette de Brême en particulier. La matière fécale mélangée de tourbe et séchée se présente sous forme d'une poudre sèche dont l'odeur rappelle celle du guano et qui renferme 4 °/₀ d'azote, 4 5 °/₀ de P^2O^5 dont les 4/5 sont solubles dans l'eau et 1 °/₀ de K^2O a coté de 45 °/₀ environ de tourbe.

Le phosphore peut être considéré comme le dernier terme de la série de produits qui découlent de l'acide phosphorique extrait des phosphates. Il est vrai que dans les conditions actuelles cette dépendance peut être mise en doute puisque la majeure partie du phosphore produit, actuellement, est obtenu par le procédé Readman qui consiste à chauffer au four électrique un mélange de phosphate naturel, de charbon et de silice ou d'alumine (1). Si l'on s'en rapporte à la récente communication de M. Neumann (2), il est cependant très douteux que ce procédé soit réellement aussi économique qu'on l'admet. Au point de vue purement chimique, il semble très élégant d'éviter tout le processus de préparation du métaphosphate de calcium corps qui constitue la matière première de l'ancien procédé de fabrication. Mais cette économie ne peut être réalisée qu'au prix d'une grande dépense supplémentaire d'énergie (chaleur) car la décomposition du phosphate tricalcique exige une température beaucoup plus élevée que celle du métaphosphate. Si l'on tient un compte exact de ce fait, on verra que l'avantage particulier du procédé Readman résidu dans un meilleur mode de chauffage utilisant la résistance électrique de la charge, plutôt que dans une simplification du procédé. L'ancien procédé consistant à chauffer le mélange de métaphosphate et de charbon dans des cornues en terre réfractaire était extrêmement onéreux, car les cornues ne servaient généralement qu'une seule fois, et les fours ne travaillaient que d'une façon intermittente. C'est en se basant sur ces considérations que Wiesinger eût, en 1884, l'idée de réaliser la fabrication d'une façon continue à l'aide d'une sorte de haut fourneau. La maison Müller, Packard et Cie de Wetzlar fut assez séduite par cette idée pour bâtir à grands frais un four de ce système et l'alimenter avec différentes matières premières : acide phosphorique, superphosphate riche, phosphate de soude. Ces essais coûteux ne fournirent jamais un seul gramme de phosphore.

D'après les essais de Hempel (3) la facilité de décomposition de la charge de Readman et celle du métaphosphate semblent être à peu près égales si l'on opère à température convenable dans chaque cas. Mais la question du rendement en phosphore marchand n'est pas encore élucidée. Si l'on parvenait à appliquer l'énergie électrique à la fabrication du phosphore à partir du métaphosphate, ou, comme le propose Neumann, de l'acide métaphosphorique, il est très possible que ce procédé devienne plus avantageux que celui de Readman. Nous ne savons si des recherches ont été faites dans ce sens, car la fabrication du phosphore qui est entre les mains de quelques maisons reste toujours mystérieuse pour les non-initiés.

---

(1) D'après Ferchland (*Die electrochemische Industrie Deutschlands*, p. 44) en **1899**, la moitié du phosphore fabriqué a été obtenu, par le procédé Readman.
(2) *Monit. Scient.*, **1905**, 744.
(3) *Monit. Scient.*, **1905**, 741 et 746.

Fabrication du sulfate d'ammoniaque en marche continue

Par **M. K. Zimpell**

(*Journal fur Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, XLVIII, p. 683)

Les appareils pour le traitement des eaux ammoniacales ont subi, aux cours des temps, nombre de modifications et de perfectionnements et ce notamment en ce qui concerne la construction et le mode de fonctionnement des appareils évaporatoires. Alors que les anciennes chaudières, souvent chauffées à feu nu, étaient à marche discontinue, les nouveaux appareils à colonne chauffés à la vapeur sont à fonctionnement continu.

Ces appareils ont actuellement atteint un degré de perfectionnement tel, qu'il ne semble pas pouvoir être dépassé, l'eau ammoniacale est amenée continuellement, avec un débit constant dans l'appareil à distiller, après avoir été au préalable échauffée par les dernières eaux résiduaires qui sortent de la chaudière, et elle perd jusqu'aux dernières traces de l'ammoniaque qu'elle renfermait.

Il n'en est que plus extraordinaire que le matériel qui sert à transformer le gaz ammoniac en sulfate soit resté, avec ses inconvénients, son incommodité et sa marche discontinue, ce qu'il était il y a 30 ans. Alors que les eaux résiduaires de la fabrication de l'ammoniaque ne renferment que des traces à peine sensibles de cette base, on perd, dans la fabrication du sulfate, 5 à 8 % de l'ammoniaque mise en œuvre, suivant le soin avec lequel on dirige l'opération, la pureté de l'acide, la teneur de l'eau traitée et la proportion d'acide du liquide obtenu. Si l'on continue l'adduction d'ammoniaque jusqu'à saturation complète, le déficit est naturellement encore plus élevé. Bien que ces pertes ne puissent échapper à un chimiste sérieux, sa connaissance n'a pas conduit à l'emploi général des saturateurs de queue qui ont pour but de retenir l'ammoniaque des gaz qui quittent les appareils. Déjà en 1891, on a indiqué (*J. f. Gasb. u Wasserv.*, p. 376) l'emploi de ces absorbeurs, ils ont été employés par A. W. Ellis de Londres. Du reste on les avait recommandés bien avant, Lunge en parle aussi dans son traité de l'industrie du Goudron.

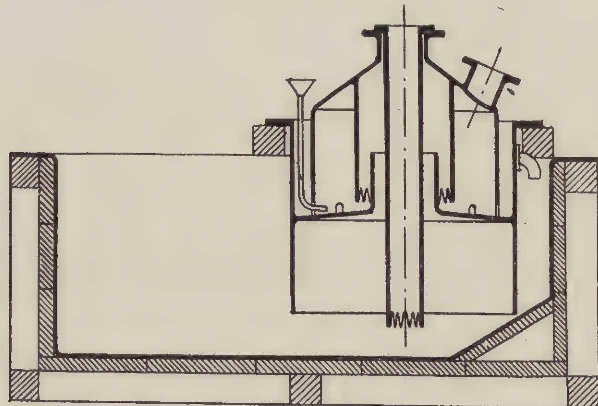
Si l'on songe que pour un emploi de 10 000 000 de mètres cubes de gaz par an, la valeur des pertes dont nous parlons s'élève à 2 500-5 000 francs, il est naturel qu'on en soit revenu aux saturateurs de queue.

Si celui-ci est de capacité telle qu'il puisse fixer complètement ou à peu près complètement l'ammoniaque échappée à l'absorbeur principal et qu'il puisse encore absorber, à la fin de la réaction toute l'ammoniaque, on voit qu'on résout ainsi aussi le problème de la marche continue.

On peut résumer brièvement, comme il suit, les avantages de ce mode de fabrication. L'introduction de l'ammoniaque dans les saturateurs devient régulière et continue ; l'échauffement nécessaire à la marche intermittente est supprimé, ce qui conduit à une économie de vapeur et de main-d'œuvre. On augmente la durée du revêtement en plomb grâce à la constance de température de l'acide qui permet d'éviter les différences électrothermiques de tension entre les soudures. Enfin un seul appareil continu remplace deux appareils intermittents.

Le point de départ pour une marche continue industrielle, c'est que l'ammoniaque soit absorbée le plus complètement possible et il est certain que la raison pour laquelle on a conservé si longtemps le vieil appareillage est qu'on ne savait pas, en marche continue, limiter suffisamment les pertes en ammoniaque.

Ce qui s'oppose surtout à ce que cette condition soit remplie c'est que la vapeur qui arrive en même temps que le gaz ammoniac dilue l'acide et réduit ainsi son pouvoir absorbant.



Dans l'absorbeur principal, la plus grande partie de l'ammoniaque est retenue et la chaleur libérée est suffisante pour maintenir la vapeur au-dessus de sa température de saturation. Dans l'absorbeur de queue, par contre, la chaleur libérée est trop faible pour équilibrer la perte par rayonnement et la vapeur d'eau se condense. Et la condensation est d'autant plus forte que la différence de température entre l'extérieur et l'appareil est plus grande et que la superficie des parois est plus grande. D'autre part la condensation est encore augmentée par l'arrivée de l'acide froid, l'acide se dilue ainsi au fur et à mesure de l'opération et il atteint son maximum de dilution quand la quantité d'ammoniaque introduite est maximum, c'est-à-dire lorsque le contenu de l'absorbeur principal est saturé.

C'est en tenant compte de ces faits que nous avons logé le saturateur de queue dans la cloche du saturateur principal. Les gaz qui sortent de celui-ci maintiennent les parois de celui-là à une température suffisante pour que la condensation soit presque totalement évitée. Dans ces conditions on réduit les pertes, comme nous allons le montrer à moins de 1 % de la quantité traitée. La construction de l'appareil se comprend facilement à l'inspection de la figure ci-jointe.

Nous avons effectué les essais comparatifs suivants, en marche régulière, avec notre appareil et celui de construction usuelle :

L'eau ammoniacale traitée renfermait dans les deux cas 1,18-1,19 % d'ammoniaque et était amenée aussi régulièrement que possible à l'appareil de distillation.

L'acide était constitué par un mélange des eaux résiduaires d'une opération précédente et d'acide sulfurique à 58° Bé. On déterminait les pertes en refroidissant les gaz résiduels à 26° environ, on pesait le produit condensé par heure et on le titrait, comme on le voit par les tableaux suivants, déjà au bout de 5 heures (début du dépôt salin) les pertes sont infiniment plus considérables avec le vieux système Elles augmentent ensuite d'heure en heure alors qu'elles restent pratiquement constantes avec notre appareil.

Ancien appareil

Heure	Condensation		Pertes grammes	Consommation d'eaux ammoniacales mètres cubes
	Quantités kilogrammes	Teneur en AzH^3 %		
8	3o minmtes de chauffe			
9	24,25	0,1422	34,49	0,46
10	48,5	0,1422	68,97	0,85
11	63,0	0,1428	89,96	0,90
12	61,0	0,2006	122,37	0,90
1	66,0	0,2984	196,94	0,85
2	79,0	0,4922	388,84	0,85
3	88,0	0,9444	831,07	0,85
4	80,0	1,7612	1408,96	0,90
5	75,25	2,0655	1554,29	0,75
6	88,25	1,8870	1665,28	0,85
		Somme . . .	6361,17	8,15

Nouvel appareil

Heure	Condensation		Pertes grammes	Consommation d'eaux ammoniacales mètres cubes
	Quantité ktlogrammes	Teneur en AzH^3 %		
8	Début de l'opération			
9	82,0	0,0918	75,28	0,75
10	81,0	0,0597	48,36	0,85
11	85,0	0,0974	32,79	0,85
12	59,0	0,0582	34,34	0,90
1	58,0	0,0619	35,90	0,85
2	95,0	0,1003	95,29	0,80
3	76,25	0,1850	141,06	0,85
4	68,65	0,1224	84,15	0,80
5	82,5	0,1238	102,14	0,85
6	71,5	0,0337	24,10	0,85
7	68,5	0,0503	34,46	0,90
8	63,0	0,0241	15,18	0,85
		Somme . . .	773,05	10,10

On interrompit la fabrication avec l'ancien appareil après 9 heures 1/2 de passage, la teneur en acide était encore de 8,54 % H^2SO^4. Si l'on avait poussé jusqu'à saturation complète comme on le fait souvent les pertes auraient été bien plus fortes, dans ce cas on peut les estimer à 10 %.

L'expérience avec le nouveau dispositif dura 12 heures pour qu'on put mieux se rendre compte de la marche de l'absorption continue. L'expérience comporte une séparation et un enlèvement de sel et fut arrêtée juste avant le second enlèvement.

En comparant les résultats des deux expériences on arrive aux chiffres suivants :

	Ancien appareil	Nouvel appareil
Eaux ammoniacales traitées	8,150 mètres cubes	10,100 mètres cubes
AzH^3 contenu	96,985 kilogrammes	119,180 kilogrammes
AzH^3 contenu dans les eoux résiduaires. . .	0,235 »	0,299 »
AzH^3 introduit dans les appareils	96,850 »	148,888 »
Perte totale dans le saturateur.	6,367 »	0,783 »
Perte en % de AzH^3 traitée.	6,575 %	0,650 %
Majoration de rendement avec le nouvel appareil.	5,925 %	

On introduit l'acide suivant les besoins de façon que le liquide pèse 1,45-1,12 au densimètre. On obtient ainsi ce résultat que le sel reste en solution et que l'ammoniaque est à peu près complètement absorbée. L'acide en excès s'écoule dans le saturateur principal ou le sel se sépare et d'où il est extrait toutes les 4-7 heures suivant la teneur des eaux traitées.

Le sel précipité est moins foncé que celui obtenu en marche intermittente parce qu'il reste moins longtemps dans les appareils et parce qu'il renferme moins d'arsénite et de fer, ces impuretés restant dans la mousse de l'absorbeur de queue d'où on les enlève facilement. L'acide obtenu en passant la masse à la centrifuge est reversée dans l'absorbeur principal, ce qui évite toute dilution de l'acide. Cet appareil est breveté, a été étudié pratiquement pendant assez longtemps et est construit par la « Berlin-Anhaltische Maschinenbau A. G. » à Berlin.

Les hypothèses de Tarugi sur la formation et la composition du chlorure de chaux

Par **M. H. Ditz**

(*Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 1690)

Une nouvelle théorie est venue récemment s'ajouter à toutes celles que l'on a déjà proposées pour expliquer la formation et la composition du chlorure de chaux. La théorie de Tarugi [1] à laquelle nous faisons allusion ici repose sur l'observation suivante faite par l'auteur : la chaux éteinte, exposée quelque temps à l'air possède certaines propriétés qui semblent démontrer qu'il y a eu formation d'un peroxyde de calcium possédant la formule $CaO^2H^2O^2$. C'est ainsi qu'acidulée par l'acide chlorhydrique elle colore en bleu la teinture de gaïac. Tarugi a cherché à résoudre la question de la constitution du chlorure de chaux en étudiant les conditions les plus favorables à sa formation. Ces conditions sont au nombre de trois : 1° la quantité d'eau contenue dans l'hydrate de chaux qui doit être, d'après Lunge et Schaeffi, aussi voisine que possible de 27,8 %; 2° la température, condition dont l'influence n'est pas encore parfaitement connue ; 3° la présence de l'oxygène qui n'a pas été prise en considération jusqu'ici.

D'après Tarugi, la formation du chlorure de chaux reposerait sur l'action de l'acide chlorhydrique, formé aux dépenses du chlore et de la vapeur d'eau, sur le composé hypothétique $CaO^2H^2O^2$ ce qui donnerait un composé CaO^2Cl^2 qui serait le chlorure de chaux. Les équations suivantes rendent compte de cette formation :



$$CaO.H^2O + O^2 = CaO^2H^2O^2$$



$$4\,Cl + 2\,H^2O = 4\,HCl + O^2$$



$$CaO^2H^2O^2 + 2\,HCl = CaO^2Cl^2 + 2\,H^2O$$

D'après cette formule, le chlorure de chaux devrait contenir 44,09 % de chlore actif, proportion que l'on peut effectivement obtenir en pratique.

Cette théorie étant exposée dans ses grandes lignes, je me permettrai de vérifier cette formule en lui appliquant les résultats fournis par les analyses de chlorure de chaux faites au cours de mes recherches sur ce même sujet [2]. Le chlorure désigné par 3 B dans le travail en question possédait la composition suivante :

Chlore actif	40,40 %
Chaux libre CaO [3]	4,90 »
Carbonate de calcium $CaCO^3$	4,45 »
Chlorure de calcium $CaCl^2$	0,35 »
Eau totale	17,56 »

Si l'on calcule la composition de ce chlorure de chaux selon la formule de Tarugi $CaO^2Cl^2H^2O$ on voit que 40,40 % de chlore actif correspondent à 91,69 % de ce composé. On a en effet

$$\frac{40,40}{x} = \frac{Cl^2}{CaO^2Cl^2.H^2O} = \frac{70,9}{160,92}$$

d'où

$$x = \frac{40,40 \times 160,92}{70,9} = 91,69\ \%\ \text{de}\ CaO^2Cl^2.H^2O.$$

Ces 91,69 % de $CaO^2Cl^2H^2O$, contiennent 10,26 % d'eau. Si l'on retranche cette quantité de la teneur totale 17,56 % on obtient la proportion d'eau en excès, 7,30 %.

Si l'on admet la formule de Tarugi, ce chlorure de chaux doit contenir

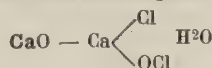
$CaO^2Cl^2.H^2O$	91,69 %
CaO libre	4,90 »
$CaCO^3$	4,45 »
$CaCl^2$	0,35 »
Eau en excès	7,29 »
	108,68 %

---

(1) N. Tarugi. — *Gaz. chim. ital.*, XXXIV, II, p. 254 (**1904**).

(2) H. Ditz. — *Z. angew. Ch.*, XIV, p. 3, 25, 49 et 105 (**1901**).

(3) Sous cette dénomination, je comprends la chaux non combinée au chlore qui, d'après mes recherches, est contenue dans le chlorure de chaux sous forme du composé



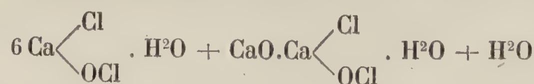
Si nous tenons compte en outre des impuretés contenues dans l'hydrate de chaux primitif (silice, oxyde de fer, etc.), qui constituent environ 0,6 %, nous arriverons au total de 109,3 %. Si l'on admet la formule de Tarugi, on est donc amené à conclure que ce chlorure de chaux fournit à l'analyse 109,3 %. La conclusion qu'il est nécessaire d'en tirer, c'est que la formule proposée par Tarugi pour représenter la constitution du chlorure de chaux est fausse. L'excédent de 9,3 % correspond à un atome d'oxygène ; numériquement, un atome d'oxygène rapporté à la teneur en chlore actif correspond à 9,12 %.

Lorsqu'il établit sa formule, Tarugi commet tout d'abord les deux erreurs suivantes : il suppose implicitement que dans le chlorure de chaux tout l'hydrate de chaux est chloré c'est-à-dire que le chlorure de chaux ne renferme pas du tout de chaux libre sous quelle forme que ce soit, hypothèse qui est en contradiction avec toutes les observations faites jusqu'à ce jour. De plus, Tarugi ne tient pas compte, dans l'établissement de sa formule, de toutes les impuretés contenues dans le chlorure de chaux, qu'elles soient contenues dans l'hydrate de chaux primitif, ou qu'elles consistent en un excès d'eau ou en chlorure et chlorate de calcium formés par des réactions accessoires. Remarquons en passant que cette erreur a été commise par presque tous ceux qui se sont occupés pendant le dernier siècle de la constitution du chlorure de chaux.

Si l'on fait abstraction de tous les corps, autre que le chlorure de chaux, trouvés par l'analyse, on voit que les 91,68 % de produit $CaO^2Cl^2H^2O$ contiennent d'après Tarugi 40 % de chlore. Si l'on détermine les impuretés purement et simplement par différence sur 100 et que l'on rapporte la proportion de chlore actif à 100 %, on voit que le produit pur devrait renfermer $\frac{40{,}40 \times 100}{91{,}68} = 44$ % de chlore actif.

La formule de Tarugi indique 44 %. Ce serait là une concordance très satisfaisante si cette façon de calculer les impuretés par différence n'était entièrement erronée. On ne saurait négliger la présence des constituants d'un produit tels qu'ils sont établis par l'analyse.

Le chlorure de chaux analysé par Tarugi est, d'après cette analyse elle-même, constitué comme l'exigent nos recherches c'est-à-dire suivant la formule



$$6\,Ca\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OCl\end{matrix} . H^2O + CaO.Ca\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OCl\end{matrix} . H^2O + H^2O$$

Il contient en effet :

Chlore actif	40,40 %
Chaux combinée.	31,91 »
Chaux libre	4,90 »
Eau correspondant à la chaux totale	11,84 »
Soit au total : chlorure de chaux pur	89,05 %
Eau correspondant à l'excès d'eau employé pour l'hydratation de la chaux	5,72 »
Carbonate de chaux	4,45 »
Chlorure de calcium	0,35 »
	99,57 %

Si l'on rapporte les résultats obtenus à 98,05 % de chlorure de chaux pur, le chlore actif contenu dans 100 parties de celui-ci forme 45,36 % (d'après la formule théorique 45,60 %) la chaux libre 5,50 % (théoriquement 5,15 %).

L'inexactitude de la formule indiquée par Tarugi pour représenter le chlorure de chaux ne ressort pas seulement de son application aux résultats analytiques obtenus par cet auteur. Elle apparaît avec la même netteté lorsqu'on l'applique à toute analyse exacte de chlorure de chaux. A titre de second exemple, je prendrai encore l'analyse portant le n° 4 citée dans mon travail.

Ce chlorure de chaux contient 43,14 % de chlore actif correspondant d'après Tarugi à 97,93 % de la combinaison $CaO^2Cl^2H^2O$ et à une teneur en eau de 10,96 %. La proportion d'eau totale étant de 16,36 %. En appliquant la formule de Tarugi, la composition du chlorure de chaux se représente comme il suit :

Chlorure de chaux $CaO^2Cl^2.H^2O$	97,93 %
Chaux libre CaO.	1,80 »
Eau en excès	5,40 »
Carbonate de chaux	4,41 »
	109,54 %

Si nous tenons compte des impuretés primitivement contenues dans l'hydrate de chaux nous voyons que dans ce cas encore la somme des constituants est de 110 % environ au lieu de 108 %. De nouveau, l'excédent de 10 % correspond à peu près à un atome d'oxygène (calculé 9,73 %).

Enfin, comme troisième et dernier exemple, j'appliquerai la formule de Tarugi à l'analyse d'un très bon chlorure de chaux examiné par Lunge (1).

Celui-ci contient d'après l'analyse :

Chaux CaO	38,99 %	
Chlore actif	43,13 »	
Chlore du chlorure	0,29 »	(soit 0,44 % $CaCl^2$)
Eau.	17,00 »	
Gaz carbonique CO^2	0,42 »	(soit 0,95 % $CaCO^3$)

(1) *Handbuch der Sodaindustrie*, III, p. 373, (1896).

La composition de ce chlorure de chaux s'établit comme il suit, si l'on applique la formule de Tarugi·

$CaO^2Cl^2.H^2O$ (contenant 10,96 % d'eau)	97,90 %
$Ca(OH)^2$ [1] (contenant 1,66 % d'eau)	6,80 »
$CaCO^3$	0,95 »
$CaCl^2$	0,44 »
Excès d'eau	4,38 »
Total	110,47 %

L'excédent est ici de 10,47 %.

Les résultats de ces calculs faits à l'aide de la formule de Tarugi démontre clairement que cette formule doit être inexacte. Pour le moment, je ne mettrai pas en doute les réactions observées ni leur signification relativement à la formation d'un peroxyde de calcium par l'action de l'air sur l'hydroxyde de calcium. Mais ce qui précède démontre nettement que ce peroxyde ne peut pas jouer dans la formation du chlorure de chaux le rôle qui lui est attribué par Tarugi. Je ne vois nullement comment Tarugi peut expliquer que l'action du chlorure de chaux sur le mercure confirme son hypothèse.

La seule chose qui soit certaine, c'est que cette réaction ne peut s'effectuer quantitativement suivant l'équation indiquée :

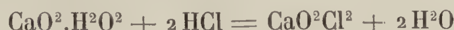


$$CaO^2Cl^2 + Hg = CaO^2 + HgCl^2$$

puisque la formule admise pour le chlorure de chaux est inexacte.

Après ce qui vient d'être dit, il est complètement superflu de discuter les réactions données par Tarugi pour représenter la formation du chlorure de chaux ou d'indiquer les raisons qui parlent contre elles.

Je me contenterai de faire la remarque suivante : l'équation finale donnée par Tarugi pour représenter la formation du chlorure de chaux est celle ci :

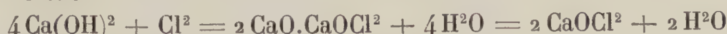


$$CaO^2.H^2O^2 + 2\,HCl = CaO^2Cl^2 + 2\,H^2O$$

En admettant même que cette réaction soit exacte — ce qui n'est effectivement pas le cas — on doit en conclure que le chlorure de chaux possède la formule $CaO^2Cl^2 + 2H^2O$. Il n'y a aucune raison pour éliminer la deuxième molécule d'eau de la formule. Logiquement, elle doit en faire partie puisque cette eau reste dans le chlorure de chaux pendant la formation du produit. Il est vraisemblable qui si Tarugi s'est décidé pour la formule $CaO^2Cl^2H^2O$ c'est parce que cette dernière correspond à 44 % de chlore actif tandis que la formule $CaO^2Cl^22H^2O$ ne correspond qu'à 39,6 %, argument qui est totalement sans valeur. Faisons remarquer incidemment que Tarugi n'a pas essayé d'expliquer à l'aide de sa formule la décomposition très caractéristique du chlorure de chaux par la chaleur, décomposition qui fournit de l'eau, du chlore et de l'oxygène.

Dans l'introduction de son travail, Tarugi expose les théories émises par Balard, Frésénius, Odling, Lunge, Lunge et Schaeppi pour expliquer la formation et la constitution du chlorure de chaux. Je ferai d'abord remarquer à ce sujet que la formule $2\,CaO^2HCl + CaCl^2$ n'est pas due à Lunge, mais à Stahlschmidt. De plus ma propre théorie sur la formation et la constitution du chlorure de chaux, dont Tarugi ne semble avoir eu connaissance que par ma communication provisoire [1], est modifiée d'une façon incompréhensible. Tarugi dit en effet à ce sujet :

« Pendant la première période, il se forme simultanément deux produits. L'un d'eux, qui prend naissance suivant la réaction :



$$4\,Ca(OH)^2 + Cl^2 = 2\,CaO.CaOCl^2 + 4\,H^2O = 2\,CaOCl^2 + 2\,H^2O$$

renferme 48,9 % de chlore actif, l'autre suivant la réaction



$$2\,Ca(OH)^2 + Cl^2 = 2\,CaO.CaOCl^2 + 2\,H^2O$$

ne renferme que 32,4 % de chlore actif.

Ces deux équations n'ont jamais été contenues dans aucun de mes travaux. Elles sont d'ailleurs inexactes, car la somme des termes de gauche n'est pas égale à celle des termes du droit, ce qui est la condition primordiale de toute équation chimique. Je ne sais pas si cette erreur doit être attribuée à une faute d'impression et si elle a été rectifiée ultérieurement par Tarugi. Mais, quoi qu'il en soit, il est évident que je décline toute paternité au sujet des équations ainsi modifiées.

En terminant, je dois faire remarquer qu'il ne suffit pas de rapporter une nouvelle observation pour pouvoir baser sur elle une nouvelle théorie sur la formation et la constitution du chlorure de chaux. Il est indispensable que cette hypothèse soit en parfait concordance avec les faits établis expérimentalement par les autres auteurs. Dans ma critique des hypothèses émises par W. V. Tiesenholt [2] j'ai déjà exposé les raisons pour lesquelles on ne saurait agir [3], ce qui me dispensera de refaire ici le procès de cette façon de faire. »

(1) 6,80 % de $Ca(OH)^2$ correspondant à 5,14 % de Ca O libre.
(2) H. Ditz. — *Chem. Ztg.*, XXII, p. 7 (**1898**).
(3) W. V. Tiesenholt. — *J. prakt. Ch.*, LXIII, p. 30 (**1901**) *Z. angew. Ch.*, XIV, p. 675 (**1901**).
(4) H. Ditz. — *Z. angew. Ch.*, XV, p. 749 (**1902**).

VARIA

Les matières pectiques dans le raisin et leur rôle dans la qualité des vins.

Par MM. **Achille Müntz** et **Edmond Lainé**

Si la composition du vin est connue dans ses grandes lignes, si les substances qui y entrent dans de fortes proportions sont déterminées, et si leur rôle dans la qualité des vins est défini, il n'en est pas de même d'autres substances n'existant qu'en faible quantité, que l'analyse chimique a de la peine à déceler, et qui ont pourtant sur les propriétés organoleptiques du vin et sur la valeur vénale de celui-ci une influence des plus importantes.

Suivant certaines propriétés organoleptiques, la valeur vénale des vins varie du simple au décuple et bien au delà. Nos connaissances sont encore bien imparfaites sur les matières qui interviennent pour former cet ensemble harmonieux qui constitue les vins de qualité. Parmi les propriétés qui concourent à ce but on peut citer le bouquet ou la finesse, le moelleux ou le velouté, le corps, la fraîcheur, la verdeur, etc. Les termes employés par les gourmets sont très variés, généralement imagés et faisant comprendre d'une manière très claire à quelles propriétés gustatives correspondent ces termes, qui ne peuvent pas être exprimés d'une façon plus précise et plus scientifique.

Il y a, certes, un grand intérêt à rechercher quelles sont les substances qui peuvent intervenir pour produire d'aussi grandes différences dans les vins de provenances variées. Nous nous sommes attachés à définir le rôle de celles qui contribuent à donner le velouté, le moelleux, qui classe immédiatement les vins dans une qualité supérieure et dont l'absence caractérise généralement les vins très ordinaires.

Dans beaucoup de cas, et surtout lorsqu'il s'agit de vins liquoreux, ce sont les sucres, et principalement la lévulose, qui donnent cette viscosité que nous remarquons si facilement. Mais ce n'est pas aux sucres seuls qu'elle est due, puisque, à égalité de richesse saccharine, les vins ont un moelleux variable, et puisqu'on retrouve ce moelleux même dans les vins dont le sucre a disparu par la fermentation.

En examinant un vin quelconque, on y trouve toujours une certaine proportion d'une matière gommeuse, insoluble dans l'alcool et dont la présence a été signalée il y a longtemps déjà. Cette matière gommeuse ne semble pas avoir fait l'objet d'études approfondies, et on n'est pas fixé sur sa véritable nature [1]. Si les uns la rangent dans les gommes proprement dites, les autres la regardent comme des corps pectiques sans qu'on puisse deviner quelles sont les raisons pour la classer dans une catégorie plutôt que dans une autre. En outre, le rôle que peut jouer cette substance dans les qualités gustatives du vin ne semble pas avoir été défini. Il y avait donc intérêt à reprendre cette question et à la soumettre à un examen plus approfondi.

Tout d'abord nous ferons remarquer que les produits mucilagineux, même lorsqu'ils n'entrent qu'en très petite quantité dans un liquide, communiquent à celui-ci des propriétés que le palais reconnaît avec la plus grande facilité. Il suffit de citer certaines tisanes dans lesquelles le principe mucilagineux n'entre que pour une faible fraction, quelques dix millièmes ou quelques millièmes tout au plus, et qui communique cependant à ces liquides cette propriété onctueuse si caractéristique. Les solutions de gommes, de pectine ont les mêmes propriétés. Ces substances, à faible dose, donnent lieu à une viscosité qui est très appréciable au goût et qu'on peut, d'ailleurs, mettre en évidence à l'aide d'un viscosimètre, en comptant le temps que met à s'écouler un volume déterminé par un orifice étroit. Nous avons ainsi vu que de l'eau contenant quelques millièmes de pectine en solution met trois ou quatre fois plus de temps à s'écouler par un orifice étroit que de l'eau pure. Une pareille solution, d'ailleurs, présente à un haut degré ce goût particulier des principes mucilagineux.

La distinction des matières dites mucilagineuses entre elles est fort difficile et diverses espèces chimiques qui les constituent sont mal définies. Il en est cependant qu'on a pu étudier d'une manière plus complète et caractériser comme espèces distinctes, et ce sont précisément celles qu'on est habitué à rencontrer le plus fréquemment à l'état normal dans les tissus végétaux : les corps pectiques. Dans les fruits, en particulier, nous savons quel rôle important ils jouent. Il fallait donc s'attendre à les rencontrer également dans le raisin et il convient, par suite, de leur attribuer un rôle dans la production et les propriétés du vin.

Méthodes de séparation et de dosage des corps pectiques

La recherche des corps mucilagineux, gommes, corps pectiques, etc., présente d'assez grandes difficultés et le mode opératoire doit être indiqué chaque fois qu'il est question de la détermination qualitative ou quantitative de ces produits. Ces corps sont solubles, ou plutôt diffusibles, dans l'eau, ou peuvent être amenés à cet état s'ils ne le sont pas. En nous plaçant au point de vue spécial du raisin, qui constitue un milieu acide, nous pouvons exclure le pectate de chaux qui ne rentre pas dans cette

(1) Chancel — *Sur la gomme du vin et sur son influence sur la détermination du glucose. C. R.*, 1875 t. II. — Maumené. — *C. R.*, t. LXXX, pp. 967 et 1026. — Reboul. — *Journal de pharmacie et de chimie*, t. II pp. 117, 201-202. — Portes et Ruyssen. — *La vigne et ses produits*, t. II, pp. 498-501.

règle. Nous nous trouvons donc en présence de principes gommeux ou mucilagineux, de pectine, pouvant tous se gonfler dans l'eau et former des solutions plus ou moins opalescentes qu'il est possible de séparer par filtration ou décantation des principes insolubles proprement dits. Nous avons encore la pectose, que l'eau ne dissout qu'après lui avoir fait subir l'action de la chaleur en présence d'un acide, opération qui la transforme alors en pectine soluble. Ces solutions visqueuses ont pour caractère commun d'être précipitées par l'alcool, à un état de concentration d'environ 70 %; elles ont encore un autre caractère commun, c'est d'être nettement colloïdales et de ne pas passer à la dialyse, ce qui permet de les séparer des matières salines et des autres substances diffusibles ; ces deux caractères vont nous servir à les séparer des autres principes qui les accompagnent.

En chauffant les solutions qui les renferment, elles restent dissoutes et se séparent des matières albuminoïdes qui se trouvent coagulées dans ces conditions. Les corps pectiques amenés à l'état de pectine peuvent se distinguer et se séparer des autres matières mucilagineuses par leur transformation en acide pectique gélatineux, insoluble, lorsqu'on les soumet à l'action de la pectase (1). Ces propriétés vont nous permettre de séparer les corps pectiques des autres constituants du raisin ou du vin pour les rechercher qualitativement et les doser. Nous allons envisager les divers cas particuliers qui peuvent se présenter pour déterminer quel est le mode opératoire qui convient à chacun d'eux.

Dans le raisin, les corps pectiques se présentent sous deux formes : à l'état de pectine soluble dans les liquides qui constituent le moût et à l'état de pectose insoluble faisant partie des tissus formant le marc. Ces deux formes, pectine et pectose, se séparent donc naturellement en même temps que le moût et le marc. Les raisins égrappés (100 à 200 grammes) sont écrasés, jetés sur un nouet en calicot, et exprimés à la main, les peaux et le parenchyme sont lavés avec un peu d'eau, divisés à nouveau et enfin fortement exprimés.

On a donc un moût contenant toute la pectine soluble du raisin ; on le porte à l'ébullition pour coaguler les matières albuminoïdes ; on le filtre sur une toile fine et on l'additionne d'alcool en quantité telle qu'il soit à 70° dans la dissolution. Dans ces conditions, la pectine précipite intégralement, entraînant avec elle les sels insolubles dans l'alcool, en majeure partie du bitartrate de potasse. Il est, d'ailleurs, facile de s'assurer que le liquide, qui s'éclaircit presque instantanément, ne contient plus de substances mucilagineuses, en en prélevant une petite portion et en l'additionnant d'un excès d'alcool. Le précipité gélatineux et très volumineux est recueilli sur un linge, on le lave avec de l'alcool à 70° pour le débarrasser complètement des matières sucrées ; on l'exprime à la main, d'abord avec précaution, car il passerait à travers la toile si l'on n'avait pas soin de le débarrasser progressivement de l'excès de liquide alcoolique. Puis on l'essore sur du papier à filtrer et, enfin, on l'exprime très fortement à la presse entre des doubles de papier buvard. On obtient ainsi un petit gâteau sec se séparant très facilement du linge, si l'on a eu soin de le ramasser sous un petit volume au fur et à mesure de son essorage. On a alors une masse formée de pectine et de sels solubles, surtout de bitartrate de potasse. Comme le raisin ne contient pas d'autres mucilages précipitables par l'alcool que la pectine, on n'a donc à se préoccuper que de la séparation de ces sels ; on utilise pour cela la propriété qu'ils possèdent de traverser les membranes dialysantes tandis que la pectine est retenue en totalité par ces membranes.

On sépare déjà une grande partie du bitartrate en dissolvant le gâteau de pectine dans une petite quantité d'eau tiède, environ 20 centimètres cubes, qu'on introduit dans les dialyseurs. Le bitartrate se sépare en partie à l'état cristallin et est lavé par quelques gouttes d'eau. Ces dialyseurs sont très simplement réalisés à l'aide de cloches à douille de 200 à 300 centimètres cubes sur lesquelles on tend une feuille de papier parchemin retroussée sur les parois de la cloche. On les bouche pour éviter l'évaporation et les place dans un bain-marie constitué par un bac en aluminium peu profond. Ce bain-marie contient de l'eau distillée, que l'on renouvelle constamment, en y faisant tomber l'eau d'un vase de Mariotte et en l'évacuant à l'aide d'un siphon, disposé de telle sorte qu'il reste toujours amorcé et maintienne le niveau constant à 3 ou 4 centimètres au-dessus du fond des dialyseurs. Ceux-ci sont posés sur des baguettes de verre qui les maintiennent à un demi-centimètre du fond du bain-marie et permettent à l'eau de circuler au-dessous de la membrane de papier parchemin. Enfin la température est maintenue à 60° à l'aide du régulateur. A cette température, la dialyse s'opère très rapidement, et on n'a pas à craindre l'action des microorganismes qui pourraient altérer la pectine. Si on chauffait davantage, on pourrait altérer la pectine en la transformant surtout en acides parapectiques.

On surveille la marche de la dialyse en s'assurant de la disparition de l'acidité dans l'eau qui baigne les cloches, ainsi que dans la solution de pectine elle-même, et on pousse l'opération jusqu'à neutralité complète. Ce résultat est généralement atteint au bout de deux ou trois jours. On verse alors le contenu des dialyseurs dans des capsules tarées et on dessèche à l'étuve à 100° ; on pèse et on incinère pour défalquer le poids des cendres. Celles-ci sont peu abondantes et formées presque entièrement de chaux dont il est impossible de débarrasser complètement la pectine. On s'assure qu'elles ne contiennent pas d'alcalis solubles, ce qui indiquerait que le bitartrate de potasse n'a pas été complètement éliminé. Dans ce cas, on doserait cette alcalinité, on calculerait le poids du bitartrate auquel elle correspondrait et on en tiendrait compte pour le défalquer du poids de la pectine. Mais si l'opération a été bien conduite il n'y a pas lieu de faire cette correction.

On a donc par différence de l'extrait sec et des cendres le poids de la pectine soluble du raisin. Quant à la pectine insoluble, elle est restée, comme nous l'avons vu, dans le marc que nous avons séparé sur le nouet de calicot. Elle a la propriété, avons-nous dit, de se transformer en pectine soluble sous l'influence des acides étendus à l'ébullition. Le marc est donc repris, divisé et traité par 100 cen-

---

(1) Frémy. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXIV. — Bertrand et Mallèvre. — *Bull. soc. chim.*, t. XIII, pp. 77 et 252 et t. XIV.

timètres cubes d'eau contenant 1 % d'acide chlorhydrique, pendant une demi-heure au bain-marie. On le jette sur un linge, on l'exprime et on renouvelle le traitement à l'eau chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus de pectine précipitable par l'alcool. Les liquides filtrés sont réunis et additionnés d'alcool, de façon à avoir dans la solution de l'alcool à 70°. Le précipité est recueilli, exprimé, dialysé comme dans le cas précédent. On pèse donc la pectose sous forme de pectine.

Dans le cas du marc de raisin frais, cette pectine, comme celle du moût, est pure et ne contient pas d'autres mucilages. Au contraire, si on opère sur du marc de raisin fermenté, cette pectine est accompagnée de gommes résultant de son altération au cours de la production du vin. Si l'on veut déterminer la proportion de pectine réelle, il est nécessaire de la séparer de ces gommes, comme nous le verrons tout à l'heure.

Dans les vins, le dosage, et même la caractérisation de la pectine, offre des difficultés assez sérieuses. Lorsqu'elle y est présente, elle n'y est généralement qu'en petites proportions. D'autre part, elle est accompagnée des produits de son altération, de matières gommeuses dont il faut la distinguer et la séparer.

Le vin est évaporé au 1/5 de son volume à basse température dans le vide. On le place dans un bain glacé pour abaisser la température aux environs de 0°. La plus grande partie de son bitartrate se dépose et on l'en sépare par décantation et filtration sur une gaze. On additionne le liquide d'alcool de façon à avoir une solution à 70°, comme dans les cas précédents. Il se forme alors un précipité poisseux, qui entraîne la totalité des corps gommeux et pectiques. Ce précipité est recueilli sur un linge, exprimé et soumis à la dialyse à 60° ; on a ainsi une solution des corps gommeux et de la pectine lorsque celle-ci existe dans le vin. Pour constater dans ce cas la présence de la pectine, on a recours à la propriété qu'a celle-ci de se transformer en une gelée d'acide pectique sous l'influence d'une diastase spéciale : la pectase. Comme l'ont montré MM. Bertrand et Mallèvre, cette pectase est très abondante dans le jus des carottes jeunes. On en prépare une solution suivant les indications de ces auteurs. Il faut choisir des carottes jeunes et bien fraîches, car la pectase disparaît assez rapidement dans les racines vieilles ou fanées. On les râpe finement en rejetant le cylindre central, qui est beaucoup moins riche, et on en exprime le jus sur un linge fin. Le jus est filtré et aussitôt saturé de chloroforme, pour empêcher l'action des microorganismes. C'est cette solution de pectase qui est employée telle quelle et qui va nous servir à caractériser la pectine.

La solution gommeuse, bien débarrassée de l'acidité par la dialyse, et réduite à basse température au volume d'environ 5 centimètres cubes, est introduite dans un tube à essai et additionnée de son volume de la solution de pectase. On agite quelques instants et on laisse reposer du jour au lendemain. Le liquide, lorsqu'il contient de la pectine, se prend en une gelée consistante d'acide pectique et le tube peut être retourné sans que le liquide coule. C'est là un procédé qualitatif d'une grand sûreté.

Si l'on veut séparer et doser la pectine et les gommes, lorsque la gelée est bien formée, au bout de 24 heures, le contenu du tube à essai est jeté sur un petit carré de calicot préalablement mouillé, on exprime à la main avec précaution, et on les lave avec de petites quantités d'eau. L'acide pectique formé reste tout entier sur le linge, on l'exprime fortement, on le dessèche à 100° et on le pèse. On a ainsi le poids de la pectine à l'état d'acide pectique. Quant aux gommes elles sont en solution dans le liquide, qui s'est écoulé du nouet et dont on a eu soin de ne rien perdre, ce qui est facile avec quelques précautions. Ce liquide est évaporé à sec et pesé. D'un autre côté, on a évaporé à sec 5 centimètres cubes de pectase qui a servi à provoquer la coagulation. La différence de ces deux poids donne le poids des matières gommeuses séparées de la pectine. Enfin, il est toujours utile de faire une correction en défalquant du poids des matières sèches le poids des cendres qu'elles renferment

Les corps pectiques dans le raisin

Les méthodes de séparation et de dosage des matières pectiques étant établies, nous allons chercher quelle importance ces matières prennent dans la constitution du grain de raisin, quelle est leur répartition dans les tissus, comment elles se transforment au cours de la fermentation et quel est leur rôle dans la qualité des vins.

On sait que les tissus végétaux sont en partie constitués par la pectose qui, insoluble par elle-même, peut se modifier en devenant soluble à l'état de pectine.

Si nous prenons le grain du raisin dans son ensemble, abstraction faite des pépins [1] et que nous y cherchions les corps pectiques qu'il contient en bloc, nous trouvons dans les raisins de diverses qualités des différences assez grandes, comme le montrent les chiffres suivants représentant l'ensemble des corps pectiques dosés en bloc :

	Corps pectiques par kilo
Raisin blanc (Malaga) bien mûr.	2,600 gr.
Raisin blanc (chasselas) bien mûr	3,248 »
Raisin blanc (de serre) assez mûr	1,160 »
Raisin rouge (Aramon) mûr	1,047 »
Raisin rouge (Aramon) mûr	1,775 »

On voit que les quantités sont assez variables. Elles sont d'autant plus élevées que le raisin est moins juteux, ce qui s'explique facilement parce que les corps pectiques se trouvent principalement dans les tissus du parenchyme à l'état de pectose, et que la proportion de ce tissu formant la peau

(1) Les pépins ont été éliminés car ils se retrouvent après la fermentation et la cuisson à l'état intact et ne jouent aucun rôle dans la production du vin, tout au moins en ce qui concerne les corps pectiques.

ainsi que la trame de la chair est d'autant plus grande que le raisin esf moins juteux. Le liquide formant le moût ne contient que de la pectine, et en moindre proportion. Si, en effet, nous examinons séparément les parties constituant le raisin, nous trouvons dans le parenchyme intérieur et dans celui de la pellicule la pectose insoluble, et dans le moût de la pectine soluble.

Dans un raisin de Malaga très mûr on a trouvé, pour 1 kilogramme de grains, dont on a séparé à la main et par une simple expression, les différentes parties :

Pellicule brute	223 grammes	contenent	1,190	gr.	de pectose
Parenchyme intérieur	110 »	»	0,690	»	»
Moût	667 »	»	0,720	»	»
Total des corps pectiques par kilo de raisin			2,600	gr.	

Soit $^0/_0$ de pellicule	2,088 gr.
» parenchyme	0,168 »
» moût	0,103 »

Un chasselas mûr a donné par kilogramme :

Pectose dans les tissus du parenchyme (pellicule et parenchyme intérieur)	2,088 gr.
Pectine dans le moût	0,168 »
Total des corps pectiques	0,603 »

Un Aramon mûr a donné par kilogramme :

Pectose dans le parenchyme et la pellicule	0,438
Pectine dans le moût	0,165
Total des corps pectiques	0,603

On voit donc que les corps pectiques existent dans le grain de raisin à deux états différents : en majeure proportion dans les tissus du parenchyme à l'état de pectose insoluble, en moindre proportion dans le moût à l'état de pectine soluble.

On sait avec quelle facilité la pectose des fruits se transforme en pectine, lorsque la maturation avance, et surtout lorsqu'elle est dépassée et que le phénomène du blessissement se produit. Ce qui est si frappant dans certains fruits, comme la poire, par exemple, se produit aussi dans le raisin, quoique à un degré moins accentué, lorsque la maturité devient complète, et plus encore lorsqu'elle est dépassée, comme cela se produit, au moment de la vendange, tout au moins pour une partie notable de la récolte. Aussi, en comparant du raisin non entièrement mûr au même raisin mûr, trouvons-nous des différences sensibles (1) :

Dans un kilo de raisin

Aramon non entièrement mûr (5 septembre)

Pectine dans le moût	0,105
Pectose dans le marc	0,428
Corps pectiques totaux	0,533

Aramon mûr (11 septembre)

Pectine dans le moût	0,165
Pectose dans le marc	0,438
Corps pectiques totaux	0,603

On voit, d'un côté, que la proportion de pectine a très notablement augmenté avec la maturation et, d'un autre côté, que l'ensemble des corps pectiques a augmenté également. Il y a donc là non seulement une transformation de la pectose en pectine, mais aussi une élaboration nouvelle de corps pectiques conjointement avec l'élaboration du sucre, qui s'accentue à ce moment de la vie de la plante.

Action de la fermentation sur les corps pectiques

Au moment de la vendange, les agents de la fermentation se trouvent en présence de matériaux pectiques dissous, dans le moût à l'état de pectine, ou insolubilisés dans les tissus qui constitueront le marc à l'état de pectose. Examinons la répartition des corps pectiques entre le marc et le vin, lorsque cette fermentation est terminée. On sait avec quelle facilité les matières pectiques se transforment en perdant leur état mucilagineux pour donner naissance à des substances qui n'ont plus les mêmes propriétés physiques, et qui, en particulier, sont plus ou moins dépourvues de la viscosité qui les caractérisait sous leur première forme.

Si nous examinons en bloc les corps qu'on peut retrouver à l'état mucilagineux nous constatons, en effet, une diminution sensible dans leurs proportions au cours de la fermentation. Ainsi, un chasselas qui contenait :

Corps pectique par kilo . . . . 2,496 gr.

n'a plus donné, après fermentation au bout de 11 jours :

Corps pectiques et gommeux par kilo . . . . 1,480 gr.

(1) Pollacci. — *La teoria, la pratica della Viticoltura*, p. 124.

Un raisin d'Aramon qui renfermait :

Corps pectiques par kilo . . . . 1,175 gr.

ne contenait plus après fermentation que :

Corps pectiques et gommeux par kilo . . . . 0,982 gr.

Il y a donc une diminution notable dans la proportion de ces corps pectiques, c'est-à-dire des produits mucilagineux proprement dits. Doit-on attribuer exclusivementà l'action de la levure alcoolique cette transformation des matières pectiques ? Nous pensons que non ; car, dans le cours de la fermentation alcoolique, telle qu'elle s'établit lorsque le raisin est foulé et mis en cuve, ce n'est pas la levure alcoolique seule qui intervient. Une grande diversité d'organismes l'accompagnent et jouent un rôle secondaire, il est vrai, mais qui n'en a pas moins son importance. Il est facile de montrer que ce n'est pas à la levure qu'il faut attribuer l'action principale de cette modification. Si, en effet, nous ensemençons un milieu fermentescible stérile avec une levure alcoolique pure, nous n'avons pas au même degré la disparition des corps pectiques.

Nous avons constitué des liquides sucrés additionnés d'acide tartrique et de substances nutritives minérales, dans lesquels nous avons introduit une quantité connue de pectine en solution. Dans une partie de ce liquide, on a procédé au dosage immédiat de la pectine ; une autre partie a été conservée sans être ensemencée ; une autre, enfin, a été ensemencée avec une levure alcoolique pure. Le dosage a été effectué dans divers lots lorsque la fermentation alcoolique était terminée, c'est-à-dire 2 mois après, les autres seulement au bout de 27 mois, laissant ainsi l'effet de la levure s'épuiser complètement.

Voici les résultats qui ont été obtenus, en opérant sur 250 centimètres cubes de liquide :

	Pectine trouvée
Dosage fait avant toute fermentation.	0,232 gr.
» après fermentation de 2 mois	0,186 »
» » 27 mois	0,175 »

On voit donc qu'une petite quantité seulement de la pectine a disparu et que cette disparition s'est accentuée légèrement avec le temps. Mais, malgré un contact de 27 mois avec la pectine, la levure n'a touché à celle-ci que très légèrement, puisque les 4/5 ont été retrouvés inaltérés. D'ailleurs, même en l'absence de levure, dans ce milieu complètement stérile, on a constaté une légère diminution dans la proportion de pectine, puisque celle-ci qui était au début de 0,232 gr., n'a plus été, au bout de 2 mois, que de 0,206 gr.

Si, au lieu d'opérer en solution sucrée, nous mettons la levure pure en contact avec la pectine simplement additionnée d'acide tartrique et de matières nutritives minérales, et que nous laissions ce contact se prolonger pendant 27 mois, nous ne retrouvons aussi que la même proportion de pectine existant encore au bout du même temps dans le milieu additionné de sucre, soit 0,173 gr.

La disparition d'une petite quantité de pectine est donc indépendante d'une *fermentation alcoolique* proprement dite, puisqu'elle se produit en l'absence du sucre, et il semble que la levure en emprunte une partie pour la constitution de ses propres tissus, laissant intacte celle dont elle n'a pas eu besoin à cet effet. On voit donc nettement que la fermentation banale, telle qu'elle existe dans la cuve à vendange, agit avec une bien plus grande énergie sur les corps pectiques que la fermentation due à la levure proprement dite, et que, par suite, c'est principalement à des organismes différents de la levure, ou à des diastases qu'il faut attribuer la disparition d'une notable proportion de principes mucilagineux au cours de la production du vin.

Ce fait se confirme, si au lieu de partir d'un milieu sucré artificiel on considère la fermentation d'un moût naturel de raisin ou mieux d'un moût de raisin enrichi en pectine soluble par un chauffage préalable, comme on le fait dans certains cas particuliers pour la préparation des vins cuits.

Un raisin de Carignan arrivé à un degré de bonne maturité a été écrasé et chauffé presque à l'ébullition pendant un quart d'heure. On a obtenu un moût très visqueux renfermant 4,06 gr. de pectine par litre. Ce moût stérilisé et ensemencé d'une levure pure très active a donné un vin qui renfermait encore 3,28 gr. de pectine et dérivés de la pectine par litre et était extrêmement moelleux. Le même moût fermenté en barrique en présence de levures banales ne renfermait plus que 2,66 gr. de pectine et de gommes par litres. Une autre fermentation du même moût a donné un vin ne renfermant plus que 1,44 gr. de pectine et de corps gommeux par litre, et son velouté, quoiqu'encore très accentué, avait sensiblement diminué.

Lorsque nous avons parlé de la fermentation en cuve nous avons envisagé en bloc les corps pectiques, c'est-à-dire la somme de la pectose existant à l'état insoluble dans les tissus du parenchyme et la pectine existant à l'état soluble dans le moût. Tandis que dans les essais faits avec la levure pure nous n'avons opéré que sur de la pectine entièrement soluble. Nous avons donc à voir comment la fermentation en cuve agit vis-à-vis de ces deux formes de corps pectiques.

En portant le raisin écrasé à l'ébullition pendant 1 ou 2 minutes, on transforme, grâce à l'acidité du moût, une partie de la pectose insoluble en pectine soluble et on peut ainsi observer, d'une manière plus frappante, la façon dont la levure se comporte vis-à-vis de ces deux formes différentes de corps pectiques.

Du raisin d'Aramon mûr a été écrasé à la main et porté à l'ébullition pendant 2 minutes ; le moût, par suite de la formation d'une proportion notable de pectine, est devenu beaucoup plus épais et plus visqueux. On a déterminé, à ce moment, la proportion de pectine soluble et celle de pectose insoluble. Après refroidissement, on a ensemencé avec une levure banale venant d'une cuve en pleine fermentation et au bout de 11 jours, lorsque la transformation du sucre en alcool eut été achevée, on a de nou-

veau déterminé la pectine soluble existant dans le vin et la pectose insoluble restée dans le marc. Voici les résultats trouvés :

	Par kilogramme		
	Pectine soluble	Pectose insoluble	Somme des corps pectiques
Avant fermentation	1,127	1,262	2,389
Après fermentation	0,547	0,227	0,774

On voit que, comme dans les autres fermentations banales, l'ensemble des corps pectiques a diminué notablement puisqu'il est tombé à 1/3. Mais ce qui est surtout frappant, c'est que la pectine soluble est atteinte dans des proportions moindres que la pectose insoluble. En effet, la première n'a diminué que de moitié à peu près, tandis que la seconde a diminué des 5/6.

Quand nous aurons à examiner les corps pectiques existant dans les vins et à rechercher l'influence qu'ils peuvent avoir sur leurs qualités, nous devrons nous souvenir que ce n'est pas la pectose existant dans les tissus du parenchyme qui semble intervenir pour la fournir, mais plutôt la pectine qui existe à l'état soluble dans le moût au moment de la mise en cuve. Or, nous savons que la pectine devient plus abondante lorsque la maturation avance : c'est donc dans les vins provenant de raisins plus mûrs que nous pouvons espérer en retrouver le plus et dans lesquels, par suite, nous devons trouver plus de moelleux, c'est-à-dire cette action sur le palais qui caractérise les solutions mêmes très faibles de matières mucilagineuses. Déjà dous savons, par l'observation pratique, que les vins provenant de raisins ayant à peine atteint la maturité sont, en général, exempts de ce qu'on appelle le moelleux et que celui-ci se retrouve, au contraire, fréquemment dans les vins qui ont été obtenus avec les raisins dont la maturité était très avancée, et où la pectose du parenchyme était entrée en dissolution dans le moût à l'état de pectine.

Corps pectiques et gommeux dans les vins

Depuis longtemps on avait constaté la présence de gommes dans le vin. La nature chimique de ces produits probablement complexes est encore mal connue. Nous avons voulu rechercher quelle est la nature de ces substances qui semblent jouer un rôle d'une certaine importance dans la qualité du vin. Tout d'abord nous devons nous souvenir que les matières mucilagineuses contenues dans le raisin paraissent être formées exclusivement de corps pectiques. Si, en effet, nous précipitons par l'alcool les principes mucilagineux solubles du moût, et si nous les traitons par la pectose dans les conditions indiquées par MM. G. Bertrand et Mallèvre, nous obtenons une transformation en acide pectique gélatineux, qu'on peut séparer du liquide au sein duquel il s'est produit, et on constate alors que ce liquide ne renferme plus de principes gélatineux. Si des gommes proprement dites avaient accompagné les corps pectiques c'est dans ce résidu de la coagulation de la pectine qu'on les eût retrouvées.

C'est donc à peu près exclusivement en présence de corps pectiques que nous nous trouvons lorsque le raisin est mis à fermenter et si, ultérieurement, nous constatons dans le vin la présence de corps gommeux, ceux-ci peuvent être regardés comme dérivés de la pectine primitivement existante. On sait, en effet, que sous des actions diverses, et quelquefois de faible intensité, les matières pectiques se modifient en perdant plus ou moins leur état mucilagineux

En extrayant la gomme contenue dans les vins, nous avons constaté que le plus souvent cette gomme n'a pas la faculté de se prendre en gelée sous l'influence de la pectose, et ceci est surtout le cas lorsqu'il s'agit de vins ordinaires. Aussi dans les vins du Midi, Aramon et Carignan, sur lesquels ont surtout porté ces observations, n'avons-nous pas, en général, observé de prise en gelée caractérisant la pectine.

Quand, cependant, on a opéré sur des vins de même provenance qui avaient été obtenus avec des raisins arrivés à une maturité très complète, et qui, par suite, avaient plus de qualités et en particulier plus de moelleux, on a pu, à l'aide de la pectose, transformer la gomme de ces vins en une gelée d'acide pectique très nettement caractérisé ; mais dans la solution d'où l'acide pectique était enlevée on a retrouvé des matières gommeuses non susceptibles de se prendre en gelée identiques à celles que nous avons retrouvées dans les vins ordinaires.

Nous avons vu qu'au cours de la fermentation les corps pectiques qui se trouvent dans les marcs à l'état de pectose insoluble n'entrent pas en solution. Bien plus, l'action destructive de la fermentation semble plus active à leur égard que pour la pectine du moût. Ils disparaissent, ou plutôt se transforment pour échapper à toute recherche, ne donnant pas même de corps gommeux. La pectine soluble, au contraire, se retrouve dans le vin, mais ayant subi une altération plus ou moins complète, suivant qu'elle est primitivement plus ou moins abondante. C'est donc seulement lorsque la pectine est primitivement très abondante dans le raisin qu'il s'en retrouve une certaine quantité dans le vin, auquel elle donne alors beaucoup de moelleux.

Lorsqu'au moment de la vendange la maturation est peu avancée, les corps pectiques du raisin sont presque entièrement à l'état de pectose insoluble, avec une petite quantité seulement de pectine soluble. Aussi les vins ne contiennent dans ce cas qu'une petite quantité de matières gommeuses dans lesquels la pectine a complètement disparu. Ces vins sont alors dépourvus de moelleux. Si, au contraire, le raisin est mûr et que la pectine est entrée en dissolution dans le moût, le vin obtenu contient une plus forte proportion de gommes dans lesquelles la pectine peut souvent être décelée en nature, et on peut alors constater un moelleux plus ou moins accentué.

Si nous examinons comparativement des vins de goûts différents, les uns ne présentant pas ce velouté, les autres le présentant dans une très petite mesure mais déjà appréciable, nous constatons quelques différences dans la proportion des corps gommeux en dissolution. Ainsi, un vin d'Aramon de la récolte 1901, de bonne qualité, mais non velouté, comme c'est le cas des vins provenant de ce cépage, a donné par litre une proportion de corps gommeux ne dépassant pas 0,315 gr.

Des vins de Carignan de la même récolte présentant un léger velouté, qui peut les faire classer parmi les vins un peu mous, nous ont donné :

Vin de coule	0,435	corps gommeux par litre
Vin de presse	0,460	» »

Une petite différence dans la proportion des corps dérivés de la pectine a donc déjà été appréciable au goût. En ajoutant au vin d'Aramon qui n'avait pas un velouté appréciable une proportion de pectine extraite du raisin à 0,4 gr. par litre, on lui a communiqué un velouté déjà très manifeste.

Lorsqu'il s'agit de vins provenant de moûts cuits, où la pectose des tissus du parenchyme entre en solution à l'état de pectine, on obtient un velouté très prononcé qui donne à ces vins une qualité très particulière. En procédant de cette manière avec du moût de Carignan, on a obtenu des vins extrêmement moelleux où la proportion des matières mucilagineuses variait entre 1,44 gr. et 2,66 gr. par litre.

On a donc deux moyens d'augmenter la richesse des vins en matières mucilagineuses ou gommeuses et de leur donner ainsi plus de moelleux. On peut ou bien laisser parvenir le raisin à un degré très avancé de maturité, et c'est ainsi que l'on procède pour obtenir par exemple les Sauternes, qui, comme on sait, possèdent un velouté très prononcé. Ou bien on peut chauffer tout ou partie de la vendange, comme font les vignerons de l'Archipel Grec. Dans un cas comme dans l'autre, c'est à la forte proportion de pectine solubilisée dans le moût qu'il faut attribuer en grande partie les qualités toutes particulières de ces vins.

Quand il s'agit de vins non liquoreux, tels que les vins de consommation courante, et également les vins de la Gironde et de la Bourgogne, qui sont exempts de sucre, et auxquels on peut appliquer la dénomination de vins secs, l'intervention de la pectine est différente. En général, le raisin qui sert à la production de ces vins est récolté à un degré de maturité moyen, le blessissement ne s'y est pas encore fait sentir, la pectose est restée à l'état insoluble dans les tissus et le moût ne contient pour ainsi dire pas de pectine en dissolution. Aussi ces vins n'ont-ils pas ordinairement ce degré de moelleux ou de velouté qui caractérise les vins dits liquoreux.

Cependant, quand le degré de maturité du raisin est plus avancé, et que la pectine est entrée en dissolution dans le moût, ils possèdent dans une certaine mesure une viscosité qui répond aux qualités organoleptiques que nous venons de signaler. Mais c'est là tantôt un avantage, tantôt un inconvénient. Lorsque les vins sont de bonne tenue, suffisamment alcooliques, et qu'ils possèdent d'ailleurs des qualités de saveur et de bouquet qui les font classer parmi les vins fins, la présence de la pectine ajoute à la valeur en donnant précisément ce moelleux très apprécié.

Mais dans les vins communs où l'on recherche surtout la richesse alcoolique et une certaine verdeur, le moelleux dû à la pectine ne semble pas constituer une qualité. Les vins, alors, deviennent mous, -à-dire que l'âpreté de leur goût est en quelque sorte atténuée et que leur sapidité en est diminuée. De plus, ces vins, généralement moins alcooliques que les vins fins, sont de moins bonne conservation : ils restent fréquemment louches, ce qui tient probablement à la viscosité qui s'oppose au dépôt des particules et des microorganismes qui y sont en suspension. Dans de pareils vins, la présence de la pectine est donc plus nuisible qu'utile. C'est surtout dans les vins obtenus avec des raisins trop mûrs, où le blessissement s'est opéré, que se manifestent ces effets et, ce qui ajoute encore au défaut de conservation de ces vins, c'est la diminution de leur acidité, diminution due à la maturité excessive et qui coïncide avec l'apparition de la pectine.

On voit par là que le « moelleux » est dû à l'ensemble des corps gommeux existant dans le vin, mais qu'il est le plus accentué lorsque, dans ces corps gommeux, qui paraissent tous provenir originairement de la pectine que renfermait le raisin, il persiste de la pectine en plus grande abondance avec ses qualités particulières de viscosité.

Le moelleux est particulièrement recherché pour les vins fins et pour les vins liquoreux dont il augmente beaucoup la qualité. A ce point de vue, on a donc grand intérêt à laisser la maturité du raisin arriver à son dernier développement, et même à la dépasser.

Dans les vins ordinaires, le moelleux est moins apprécié, car on y cherche plutôt le degré alcoolique, la verdeur auxquels le palais des consommateurs s'est habitué ; pour les vins de cette sorte, il n'est donc pas toujours avantageux de laisser la vendange mûrir au delà d'une certaine limite car, en développant la pectine pour obtenir plus de moelleux, on diminue l'acidité, et, par suite, la verdeur. Les vins n'ont plus alors leurs mêmes qualités gustatives et, de plus, peuvent être de moins bonne conservation.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 janvier. — Sur une méthode permettant de déterminer la constante d'un électrodynomomètre absolu à l'aide d'un phénomène d'induction. Note de M. Lippmann.

En résumé, pour déterminer la constante d'un électrodynamomètre symétrique, l'expérience de mesure consiste à constater l'équilibre d'un galvanomètre, puis à mesurer soit un angle, soit une longueur.

— M. Radau, Président du Bureau des Longitudes, présente à l'Académie la connaissance des temps pour l'an 1908.

— M. Mascart fait hommage à l'Académie de deux fascicules des Annales du Bureau central météorologique, qu'il publie en qualité de directeur du bureau.

— Sur les comètes et la courbure de la trajectoire solaire. Note de M. Emile Belot.

— Sur les transformations planes. Note de M. Hadamard.

— Sur le mouvement non stationnaire d'un ellipsoïde fluide de révolution qui ne change pas sa figure pendant le mouvement. Note de M. W. Stekloff.

— Sur la stabilité des aéroplanes et la construction rationnelle des plans sustentateurs. Note de M. Edmond Seux.

L'aéroplane devra posséder :

1° Un appareil de réglage automatique de stabilité longitudinale, qui sera vraisemblablement un plan régulateur placé à l'arrière et mobile sur son axe, se mouvant d'un certain degré au-dessus et au-dessous de son plan normal relevé de quelques degrés au-dessus de l'horizontale.

2° Un ou deux plans sustentateurs semi-rigides, semi-flexibles. Les parties latérales extrêmes de ceux-ci pouvant automatiquement et selon leur pression plus ou moins forte sur l'air ambiant, se relever au-dessus de leur plan normal et reproduire, en même temps, le mouvement de torsion des extrémités de l'aile, lequel, chez l'oiseau qui plane du vole à voile, est une des causes essentielles de sa sustentation et de son équilibre.

— Sur les variations avec la température des spectres d'émission de quelques lampes électriques. Note de M. P. Vaillant.

— Un nouveau type de composé dans le groupe des métaux rares. Note de MM. C. Matignon et E. Cazes.

Le chlorure anhydre de samarium ($SmCl^3$ — $Sm = 150$) possède la propriété d'être réduit par l'hydrogène en donnant naissance à un sous-chlorure, le chlorure samareux. La réduction exige une température assez élevée. On opère dans un tube épais en verre d'Iéna fortement chauffé ; la matière noircit quand la réduction commence et le système binaire des deux chlorures fond aussitôt en un liquide épais qui bouillonne par suite du départ du gaz chlorhydrique. La substance est placée dans une nacelle en porcelaine ou mieux en platine à cause de la difficulté de détacher la substance fondue du vase en porcelaine. On réduit de préférence une quantité de chlorure assez faible par suite de la lenteur de la réaction qui n'est pas éloignée des conditions limites de sa possibilité. En remplaçant le gaz hydrogène par le gaz ammoniac la réaction est activée. L'emploi de l'aluminium en poudre et d'un courant d'hydrogène est assez favorable. Le chlorure samareux $SmCl^2$ se présente sous la forme d'une masse cristalline brun foncé, dont la poudre est rouge brun d'aspect cristallin. Sa densité a été trouvée égale à 3,687 à + 22°.

Dans les conditions où l'hydrogène et le gaz ammoniac réduisent le chlorure samarique, ils restent sans action sur les chlorures de praséodyme et de néodyme.

Le sous-chlorure de samarium est insoluble dans le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le chloroforme, la pyridine et l'alcool absolu qui dissout si facilement les chlorures anhydres des métaux rares. L'eau le dissout immédiatement, la liqueur rouge-brun très foncé qui en résulte se décolore peu à peu avec dégagement d'hydrogène : et il se forme un précipité d'oxyde de samarium.

— Préparation électrolytique de l'étain spongieux par D. Tommasi.

L'électrolyseur à l'aide duquel on prépare l'étain spongieux se compose d'une cuve rectangulaire contenant la solution suivante : eau, 50 parties ; chlorure stanneux 10 parties ; acide chlorhydrique, 1 partie.

Dans ce bain plongent deux anodes en étain, au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque en cuivre fixé par son centre à un arbre en bronze pouvant être animé d'un mouvement de rotation Avec un électrolyseur ayant un disque de 3 mètres de diamètre, on pourrait déposer 4 400 grammes d'étain par cheval-heure, soit 105 kilogrammes par journée de 24 heures.

— Sur le siliciure cuivreux. Note de M. Em. Vigouroux.

Dans cette note, M. Vigouroux rappelle que, depuis plusieurs années, il poursuit ses recherches sur le siliciure de cuivre, et dès 1901, il a publié et dit « en traitant un siliciure de cuivre à faible teneur (moins de 5 $^0/_0$ de silicium total) par le silicium en excès, nous obtenons un lingot qui se dépouille par la soude de l'excès de métalloïde non entré en réaction, renferme une proportion de silicium combiné voisine de 10 $^0/_0$. Telle est la quantité maxima de silicium susceptible de rester combiné avec le cuivre, dans nos conditions expérimentales. » Voici, en effet, les chiffres trouvés en attaquant cette matière par l'eau régale et en dosant le cuivre par électrolyse :

Cuivre $^0/_0$	89,60	87,47
Silicium $^0/_0$	9,20	10,00
Impureté	—	—
	98,80	98,47

L'impureté analysée à part renfermait du fer apporté par le silicium, provenant de la réduction de son fluorure par l'aluminium. Après purification complète du silicium on a préparé en se servant de cuivre électrolytique un certain nombre de siliciures exempts de fer renfermant toujours une moyenne de 10 °/₀ de silicium combiné et ne présentant généralement qu'une forme conchoïdale surtout lorsque le culot était fortement chargé de ce métalloïde. Un siliciure de forme cristalline plus caractérisée a été préparé en prenant silicium 10 parties ; cuivre 90 parties, au poids total de matière on ajoutait 7 à 8 parties du métalloïde libre. On a obtenu ainsi un alliage d'éclat métallique dur cassant, se laissant piler aisément. Sa couleur est blanc d'argent, mais sa couleur se ternit rapidement et passe du jaune pâle au rouge brique. En le refondant dans un courant d'hydrogène on l'obtient parfaitement blanc d'argent très brillant, sillonné de très nombreuses stries cristallines parfaitement discernables à l'œil nu. Sa densité prise à 0° est de 7,48 ; celle du corps fondu est de 7 58. Le chlore l'attaque très facilement avant le rouge. Sa composition répond à la formule Cu^4Si qui est celle du siliciure cuivreux. En résumé ces nouvelles recherches confirment les anciennes : 1° à savoir que dans les siliciures de cuivre purs, la teneur en siliciure combiné est très voisine de 10 °/₀ ; 2° le siliciure cuivreux Cu^4Si a été isolé ; 3° ses principales propriétés ont été déterminées.

— Réduction des chlorures d'argent et de cuivre par le calcium. Note de M. L. Hackspill.

Par réduction du chlorure d'argent au moyen du calcium, on obtient des alliages de composition variable dans lesquelles la proportion de calcium peut monter jusqu'à 45 °/₀. Avec le chlorure de cuivre on obtient un alliage contenant 18 °/₀ de métal alcalino-terreux.

— Dérivés asymétriques de l'hexanediol 1-6 ; éther diéthylique et diiodure de l'heptanediol 1,7. Note de M. Dionneau.

Dans l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur les éthers-oxydes de l'hexanediol 1 : 6 à froid et à raison de 2 molécules d'acide pour une d'éther, il se produit une réaction complexe qui donne naissance à divers composés parmi lesquels le glycol hexaméthylénique et son dérivé monobromé.

L'éthoxybromohexane obtenu bout à 112° sous 35 millimètres de pression. Bouilli avec l'iodure de sodium en solution alcoolique, il donne le dérivé iodé bouillant à 138-139° sous 35 millimètres $D_4^7 = 1.379$. Ce dérivé forme avec le magnésium un composé magnésien qui traité par l'éther méthyléthylique iodé fournit le diéthoxyheptane 1 : 7, bouillant à 129° sous 35 millimètres et à 225° sous la pression ordinaire, saturé d'acide iodhydrique et chauffé à 100°, le diéthoxyheptane 1-7 donne de l'iodure d'éthyle et du diiodoheptane bouillant à 178° sous 20 millimètres et de densité égale à $D_8^8 = 1{,}943$.

— Sur les conditions d'hydrogénation, par les métaux ammoniums de quelques dérivés halogènés des carbures gras. Préparation des carbures éthyléniques et forméniques. Note de M. E. Chablay.

Lorsqu'on fait réagir les métaux ammoniums alcalins sur les dérivés halogénés (di) des carbures supérieurs au méthane, on obtient suivant la nature de la substitution des carbures éthyléniques ou forméniques. Si la substitution est symétrique ce sont les premiers qui se forment, si elle est asymétrique ce sont les seconds.


$CH^2X — CH^2X$
Dérivé de l'éthylène (symétrique)
Carbure éthylénique


$CHX^2 — CH^3$
Dérivé éthylidénique
(Asymétrique) carbure forménique

En somme, les métaux ammoniums alcalins réagissent comme l'hydrogène sur les dérivés halogénés polysubstitués, quand les substitutions sont faites sur le même carbone. Au contraire, ils réagissent simplement par leur métal alcalin lorsque les substitutions sont faites sur des carbones différents.

— Sur la rétrogradation et la composition des amidons naturels autre que la fécule. Note de M. Eug. Roux.

La fécule de pomme de terre serait d'après les expériences de MM. Maquenne et Roux formée de deux substances : l'une l'*amylose* n'est pas autre chose que l'amylocellulose des auteurs à un état plus grand de pureté. Elle ferme la majeure partie du grain de fécule naturel, et elle donne à ce dernier la propriété de bleuir par l'iode et produit du maltose par saccharification diastasique. L'autre l'*amylopectine* donne à l'empois sa consistance mucilagineuse ; le malte la dissout et la dextrinifie, sans paraître donner de sucre dans les conditions ordinaires. Sa nature et la proportion dans laquelle elle se trouve mélangée à l'amylose sont inconnues. L'expérience démontre que tous les amidons naturels examinés sont essentiellement constitués par de l'amylose, comme la fécule ordinaire et qu'ils en renferment à peu près la même proportion. La propriété qu'ils possèdent de former des empois avec de l'eau bouillante montre qu'elle renferme, en outre, de l'amylopectine (Cette conception de la constitution du grain d'amidon se rapproche de celle de Nœgeli. Ce dernier admettait que l'amidon était formé de deux substances, l'une l'*amylocellulose*, l'autre la *granulose*. Celle-ci est plus soluble que l'autre et quand on l'enlève au moyen de dissolvants, il reste l'*amylocellulose* qui constitue une sorte de squelette qui garde la forme générale du grain d'amidon. La granulose se dissout dans la salive à une température de 38 à 47°, ainsi que dans l'acide sulfurique étendu et dans une solution de sel marin contenant 1 °/₀ d'acide chlorhydrique à la température de 60° C. L'amylocellulose résiste à l'action de ces dissolvants, mais après plusieurs jours de contact avec ces liquides). L'iode la colore en rouge cuivreux, en jaune, elle se dissout dans la solution ammoniacale de cuivre. Cette amylocellulose a été aussi dénommé *amylose* (Baranetzky). La granulose, elle, se colore en bleu intense par l'iode. Or, d'après leurs recherches, MM. Maquenne et Roux, admettent que l'amylocellulose ou amylose se colore en bleu par l'iode. Cependant, l'amylocellulose préparée au moyen d'un amidon rétrogradé et soumis à l'action du malt a donné un produit qui examinée avant sa dessiccation, a paru constitué par un amas d'enveloppes pelliculaires transparentes aplaties ayant conservé la foime réduite de grains de fécule et colorables en rose

pâle par l'iode. C'est bien là la description donnée par Nœgeli et autres. Soumise à l'action de l'eau pendant un temps qui ne doit pas dépasser 3 heures la liqueur claire et filtrable qui en résulte donne par refroidissement des grains colorables en bleu, présentant l'aspect de grains d'amidon de riz et non saccharifiables par le malt lorsqu'ils sont à l'état crù. Ces grains constituent l'amidon artificiel. Cet amidon rétrograde rapidement, il est saccharifiable par le malt et les acides étendus et donne dans les mêmes conditions de saccharification, environ 1/5 de plus de maltose que la fécule et les dextrines qu'il fournit sont presque toutes solubles dans l'alcool. Les amidons artificiels sur lesquels on a opéré ne laissaient pas de cendres et donnaient un résidu après saccharification, forme de matières azotées. En somme, si l'on compare la théorie de MM. Maquenne et Roux à celle de Nœgeli, on constate qu'elles ont beaucoup de ressemblance. Car l'amylocellulose se transformerait sous certaines influences telles que les acides étendus, le chlorure de zinc ou de l'eau à haute température en granulose soluble, cette dernière étant susceptible de solubiliser dans l'eau bouillante et de se transformer en maltose et dextrine. MM. Maquenne et Roux n'admettent pas l'existence de la granulose, pour eux l'amidon contient un principe spécial l'amylopectine ne paraissant pas donner de sucre sous l'influence du malt, mais se dextrinisant, et un autre principe, l'amylose qui, elle, est susceptible, après avoir subi certaines actions, de se transformer en maltose et le résidu qu'elle laisse proviendrait uniquement de l'amylopectine. Celle-ci serait, du reste, plus sensible à la plupart des réactifs que l'amylocellulose et c'est pour cela que la fluidification de l'empois présente habituellement la saccharification, et c'est pour cela que les acides étendus et l'eau sous pression permettent d'isoler l'amylocellulose à l'état pur ou partiellement hydrolysée.

Hugo Mohl n'admettait pas deux substances dlfférentes dans l'amidon, mais une seule substance amylacée sous deux modifications différentes une sorte d'isomérie.

Il est un point qui, dans toutes ces recherches, n'a pas été étudié, c'est celui relatif aux matières azotées laissées comme résidu de saccharification de l'amidon artificiel. Quelle est la nature de ces matières azotées, quelle est leur richesse en azote sont elles sels ammoniacaux ou des composés organiques, sont-elles solubles ou insolubles, c'est ce que l'on n'a pas observé, la proportion de ces matières laissées par l'amidon artificiel beaucoup plus élevée que celle fournie par l'amidon naturel de fécule ne semble-t-elle pas conduire à cette hypothèse que l'amidon et, par conséquent, l'amylose pure n'est pas un simple hydrate de carbone, mais une sorte de glucoside azoté. Ce glucoside ne serait attaquable par le malt que lorsqu'il aurait subi une hydrolyse suffisante, hydrolyse qui permettrait au malt ensuite de l'attaquer et le saccharifier. On se trouverait ici en présence d'un phénomène semblable à celui qui se passe avec la saccharose qui ne peut fermenter sous l'influence de la levure qu'après avoir été interverti, soit sous l'influence de l'ématine, soit sous l'influence des acides étendus. Dans les végétaux il existerait un ferment semblable à l'ématine qui dédoublerait l'amidon pour l'amylose agirait ensuite. Cette hypothèse permettrait, il me semble, d'expliquer la raison pour laquelle l'amidon cru n'est pas attaqué par l'extrait de malt. Quant à l'amylopectine, elle serait vis-à-vis du malt, ce que le sucre est vis-à-vis de l'ématine, elle ne subirait qu'une hydrolyse limitée à la dextrine sans production de maltose.

— Action de l'invertine dans un milieu hétérogène. Note de M. Victor Henri.

Il résulte de cette note que le mode de répartition du ferment a une importance très grande pour la loi d'action de ce ferment. La concentration des substances transformées par le ferment aura une influence sur la vitesse de digestion lorsque les ferments sont endocellulaires ,et elle n'exercera presque pas d'influence sur cette vitesse pour des ferments répandus dans les liquides de l'organisme.

— Sur les solutions solides. Note de M. Fred. Wallerant.

— Sur les canaux sécréteurs du bois des Diptérocarpées. Note de M. Guérin.

— Sur la respiration de la fleur. Note de M. Maige.

— Sur la composition des liquides qui circulent dans le végétal. Variation de l'azote dans les feuilles. Note de M. G. André.

— Sur l'hordénine, alcaloïde nouveau retiré des germes dits touraillons, de l'orge. Note de M. E. Léger.

L'hordénine a été obtenu par le procédé de Stas, c'est une base forte qui cristallise en prismes assez volumineux incolores anhydres fusibles à + 177,8 (corr). Sa composition répond à la formule $C^{16}H^{15}AzO$. Elles forment des sels bien cristallisés à l'exception du chlorhydrate. C'est une amine tertiaire avec un groupe oxhydrile sans doute à fonction phénolique.

— L'hordénine son degré de toxicité et symptômes. Note de M. L. Camus.

Le bouillon de touraillons d'orge est parfois très nuisible au développement de certains microbes en particulier des vibrions cholériques. Les essais faits avec l'hordénine démontrent que le sulfate de cette base est une substance peu toxique; elle donne lieu quand elle est injectée ou ingérée à forte dose, à des manifestations d'origine corticale et bulbaire.

— Sur les échinodermes recueillis par l'expédition antarctique française du Dr Charcot. Note de M. Kœhler.

— Sur la valeur des éléments magnétiques à l'observatoire du Val Joyeux au 1er janvier 1906. Note de M. Moureaux.

— Courants marins profonds dans l'Atlantique Nord. Note de M. A. Chevallier.

— M. Lefranc demande l'ouverture d'un pli déposé à l'Académie le 15 juillet 1902. Ce pli contenait une note sur un dispositif permettant de faire fonctionner un gouvernail à distance au moyen d'une roue à contacts alternatifs commandés par des ondes hertziennes.

— M. Alfred Brust adresse une note sur un nouvel appareil destiné à démontrer la rotation de la terre.

Séance du 15 janvier. — Sur l'atterrissage des aéroplanes. Note de M Bouquet de la Guye.

— Sur les rayons N. Note de Mascart.

On sait que l'existence des rayons N découverte par M. Blondlot a été mise en doute. M. Mascart a

voulu avec l'aide de M. Blondlot répéter l'expérience de la réfraction dans un prisme d'aluminium. Les mesures effectuées ont été faites dans les conditions de sécurité les plus exactes possible. Ce sont ces mesures que donne cette note sans les commenter. M. Mascart laissant à chacun le soin de se former une conviction.

— Influence de la réaction du milieu sur l'activité de l'amylose et la composition des empois saccharifiés. Note de M. Maquenne et Roux.

En général, les empois neutralisés exactement se saccharifient mieux sous l'influence du malt que les empois normaux. Toutefois la saccharification ne peut s'accomplir qu'en milieu franchement alcalin. Il convient donc pour obtenir une saccharification rapide de neutraliser d'abord l'empois, puis d'ajouter au malt une quantité d'acide sulfurique égale aux 1/3 ou aux 2/3 de celle qui pourrait le neutraliser complètement. Il résulte des essais faits avec de l'extrait de malt activé que la proportion d'amylose contenue dans les grains d'amidon peut atteindre jusqu'à 90 et même 92 %. En outre, une autre conclusion à tirer de ces faits, c'est que l'amylopectine n'existe qu'en petite quantité dans l'amidon à moins que sous l'influence de la diastase rendue plus active, elle ne soit dédoublée pouvant être considérée dans ces conditions comme une combinaison complexe renfermant de l'amylose. Toutefois, l'existence de l'amylopectine ne saurait être mise en doute, car la potasse, qui ne dissout que partiellement l'amidon naturel, dissout en totalité l'amylose pure (Nous nous permettrons de faire remarquer que l'on a toujours admis que sous l'influence de la diastase le squelette d'amylose non colorable par l'iode finissait par être attaqué par la diastase et était transformée en granulose, puis en granulose soluble enfin en dextrine et maltose).

— Observations au sujet du composant C(OH) des alcools tertiaires. Note de M. Louis Henry.

Le groupe C(OH) des alcools tertiaires rend ces composés assimilables aux alcalis caustiques R(OH). Ainsi le triméthylcarbinol est rapidement éthérifié à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique avec le chlorure d'acétyle $CH^3(CO)Cl$, il forme de l'éther chlorhydrique avec mise en liberté d'acide acétique. La présence dans les alcools tertiaires soit d'un élément électronégatif tel que Cl, par exemple, celle de l'oxygène et celle du groupe nitrile CAz ont une influence puissante sur les qualités fonctionnelles du composant alcool tertiaire. La position du chlore vis-à-vis du groupement C(OH) agit sur la manière dont se comporte ce groupement vis-à-vis de l'acide chlorhydrique ou du chlorure d'acétyle. Il est aussi à remarquer que la fonction acide a elle-même une influence sur la fonction alcool tertiaire quand elles se trouvent toutes les deux situées dans le même dérivé. Toutefois, cette influence semble restreinte au voisinage du carboxyle COOH et de l'hydroxyle.

Les acides comme l'acide acétique, par exemple, ont un groupement OH au voisinage d'un groupement CO et, par conséquent, un oxhydrile fixé directement sur un carbone $\underset{\mid \atop OH}{CO}$. Or, cet acide réagit avec un halogène pour donner des dérivés halogènés tels que le chlorure d'acide $CH^3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow Cl}$. A son tour, ce dérivé halogèné peut s'éthérifier lui-même et donner un éther qui est l'anhydride d'acide $CH^3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O\,(AcC)}$.

On doit donc considérer les alcools tertiaires non pas comme des pseudo-alcools, mais comme de vrais alcools et les seuls parce que seuls ils sont assimilables aux bases, car il faut entendre sous le nom d'alcools les bases hydroxylées formées par les alcools. En effet, le groupe OH est directement fixé sur le carbone comme il l'est dans les bases hydratées. Dans les alcools primaires et secondaires le voisinage de l'hydrogène fixé sur le même carbone, modifie profondément leurs qualités fonctionnelles et augmente leur stabilité et l'hydroxyle se trouve ici dans l'état où il se rencontre dans l'eau H-OH (Ne serait-il pas admissible que dans les hydrocarbures les carbones soient reliés entre eux par les hydrogènes, ainsi dans l'éthylène on aurait $H^2C = HC$ dans l'éthane $H^3C — H^3C$ dans ces conditions dans les alcools primaires le groupement CH^2OH serait H^2COH dans les alcools secondaires HCOH et les alcools tertiaires C(OH). Tous ces corps contiendraient le groupement COH, mais dont les propriétés fonctionnelles seraient modifiées par la présence ou non d'un hydrogène fixé sur le même carbone que le groupement OH. Dans ces conditions les acides seraient des alcools dans lesquels l'hydrogène serait remplacé par de l'oxygène OC = OH les alcools secondaires et tertiaires éprouveraient une modification plus profonde qui donnerait naissance à différents acides, comme on le sait, parce que les groupes H(COH) et COH ne contiennent qu'un atome d'hydrogène ou pas du tout de cet élément qui ne peut par conséquent être remplacé directement par l'oxygène diatomique. Les acides seraient donc des alcools dans lesquels la fonction acide résulterait du remplacement des hydrogènes fixés sur le même carbone que l'hydroxyle par de l'oxygène. Les acides seraient donc susceptibles de donner des éthers halogénés qui seraient les chlorures d'acides, par exemple, et des éthers oxydes qui seraient les anhydrides. Quant aux phénols ce seraient des alcools, mais qui, par suite, du voisinage de groupements (CH) auraient des propriétés acides).

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance ; les deux premiers fascicules des *Annales de Paléontologie*, publiées sous la direction de M. Marcellin Boule.

— Sur les intégrales infiniment voisines des équations aux dérivées partielles. Note de M. E. Goursat.

— Sur une famille des réseaux conjugués à une même congruence. Note de M. E. Merlin.

— Sur l'impossibilité des ondes de choc négatives dans les gaz. Note de M. Gyözö Lemplén.

— Conditions d'établissement et d'application d'un amortisseur progressif à la suspension des véhicules sur route. Note de M. A. Krebs.

— Expériences photographiques sur les rayons N, sur une étincelle oscillante. Note de M. C. Gutton. Ces expériences démontrent une modification intime de l'étincelle par les rayons N. Cette modifica-

tion, comme le fait remarquer M. Blondlot, explique pourquoi l'étincelle électrique se prête bien à l'enregistrement des rayons N.

— Sur la densité de la glace. Note de M. A. Leduc.

L'auteur propose d'admettre, à la suite de déterminations qu'il a faites, que la masse spécifique de la glace à 0° est :

0,9176

De plus, il a été conduit à cette conclusion que l'eau bouillie retient une quantité de gaz fort appréciable, qu'elle abandonne au moins partiellement en se congelant, et qu'en conséquence l'analyse des gaz de l'eau, telle qu'elle se pratique toujours est incomplète et, par suite, inexacte.

— Sur la répartition des courants électriques dans un réseau. Note de M. J. Revillod.

— Sur la soupape parhydrique. Note de J. de Rohan Chabot.

— Rectification à une note sur l'oxyde salin de nickel, par M. N. Baubigny.

L'auteur constate qu'en ayant eu entre les mains la publication de MM. Bellucci et Clavari, l'existence de l'oxyde salin de nickel n'a pas été niée par ces chimistes, qui ont simplement discuté dans leur Mémoire la constitution de cet oxyde. L'erreur qui a été faite résulte d'un compte rendu défectueux fait par le *Chemisches Centralblatt*, auquel M. Baubigny s'était fié.

— Sur le siliciure de cuivre et sur un nouveau mode de formation de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique. Note de M. Lebeau.

L'auteur revient sur le silicium à 10 % de silicium qui correspond à la formule $SiCu^4$, lequel représente la limite de combinaison du silicium et du cuivre, fait déjà démontré par M. Vigouroux d'une façon assez nette cependant.

L'analyse des échantillons de ce silicium contenant du silicium en excès a été faite après élimination du silicium libre, par l'action prolongée d'une lessive alcaline. Puis le résidu non attaqué a été traité par l'acide azotique, le silicium combiné s'est transformé en silice, ayant entraîné du silicium. Ce dernier est isolé par traitement de la silice par l'acide fluorhydrique, il est resté insoluble, puis une nouvelle addition d'acide fluorhydrique l'a dissous.

— Sur un siliciure de thorium. Note de M. Hönigschmid.

Le siliciure de thorium s'obtient par l'action du silicium sur l'oxyde de thorium à la température du four électrique. Ce siliciure peut-être obtenu cristallisé en le dissolvant dans l'aluminium. Il se présente sous forme de lamelles quadratiques, ayant une densité de 7,96 à H 6°, il répond à la formule $ThSi^2$.

— Diazoïques des diamines (phénylènes-diamines, benzidine). Note de M. Léo Vignon.

En essayant d'obtenir les dérivés diazoaminés des phénylènes diamines, par exemple par l'action du chlorure de diazobenzène sur les trois phénylènes-diamines, on n'obtient pas de résultats satisfaisants et même avec la paraphénylène-diamine on n'obtient rien. La diazotation des deux groupes AzH^2 des diamines s'accomplit comme celles des monoamines. Quand les groupes AzH^2 sont liés à des noyaux benzéniques distincts. Quand les deux groupes sont liés au noyau, la diazotation ne s'effectue pas (dérivés O), ou elle donne des dérivés diazoïques très instables (dérivés *m* et *p*) ne se prêtant pas à certaines copulations et, en particulier, à la formation des dérivés diazoaminés.

— Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air par l'anhydride iodique. Note de MM. Albert Lévy et A. Pécoul.

D'après les auteurs de la note, la présence d'acétylène dans l'air, ne saurait influer sur les résultats fournis par la recherche de l'oxyde de carbone au moyen de l'anhydride iodique, quand l'acétylène se trouve à l'état d'extrême dilution.

— Dosage de petites quantités de chloroforme ; son dosage : 1° dans l'air ; 2° dans le sang ou dans le liquide aqueux. Note de M. Maurice Nicloux.

Ce procédé consiste à décomposer le chloroforme par une solution alcoolique de potasse, neutraliser exactement l'excès de potasse et doser le chlorure formé par le nitrate d'argent. Une ébullition de la liqueur chloroformique, pendant une heure, suffit pour décomposer des quantités supérieures à 0,5 mil. de chloroforme.

— Sur la combustion de l'acétylène par l'oxygène. Note de M. Paul Mauricheau Beaupré.

— Proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonatés. Note de M. Lucien Graux.

Il existe une proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau, exprimée en sels anhydres et en monocarbonatées.

— Sur les cristaux mixtes d'azotates alcalins. Note de M. Fred. Wallerant.

— Les roches alcalines des environs d'Evisa (Corse). Note de M. Déprat.

— Sur le débit urinaire. Note de MM. Henri Lamy et André Mayer.

Le débit urinaire ne dépend directement, ni du débit du sang, ni du débit de l'eau du sang dans le rein. Les cellules rénales jouent dans l'excrétion de l'eau un rôle actif.

— Sur la vitelline de l'œuf. Note de M. L. Hugounenq.

Voici les corps obtenus par hydrolyse de la vitelline au moyen de l'acide sulfurique dilué de deux volumes d'eau après 16 heures d'ébullition et une dose d'acide égale à six fois le poids de la vitelline. On avait ajouté 100 grammes de chlorure de sodium pour assurer la destruction plus complète de la substance albuminoïde.

Ces produits sont les mêmes que ceux fournis par la caséine. La vitelline et la caséine sont formées toutes les deux par l'union d'une albumine et d'une paranucléine.

Arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$	1	°/₀ de vitellus
Histidine $C^6H^9Az^3O^2$	2,2	»
Lysine $C^6H^{14}Az^2O^2$	1,2	»
Tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$	2,0	»
Leucine droite $C^6H^{13}AzO^2$	6,8	»
Acide aminovalérique $C^5H^{11}AzO^2$	1,5	»
Acide pyrrolidine carbonique $C^5H^4AzO^2$	moins de 0,5	»
Alanine $C^3H^7AzO^2$	» 0,5	»
Glycocolle $C^2H^5AzO^2$	» 0,2	«
Sérine $C^3H^7AzO^3$	» 0,2	»
Phénylalanine $C^9H^{11}AzO^2$	0,7	»
Acide glutamique $C^5H^9AzO^2$	0,9	»
Acide aspartique $C^4H^7AzO^2$	0,7	»

— Nouvelles recherches sur les oxydations produites par les tissus animaux en présence des sels ferreux. Note de M. F. Battelli et de Mlle Stern.

— Sur l'allure anormale de quelques protéolyses produites par la papaïne. Note de MM. Delezenne, Mouton et Pozerski.

Dans cette note les auteurs signalent deux faits importants d'abord, la protéolyse très brusque produite par le *suc de carica papaya* et sur l'apparence paradoxale d'une digestion d'autant moins intense que le ferment et la matière à digérer ont été laissés plus longtemps en contact.

— Sur le blanchiment des farines de blé. Note de M. E. Fleurent.

D'abord l'air ozonisé pur n'a aucune action sur la couleur des farines ; si l'ozone blanchit cela tient à ce qu'il est souillé de produits nitreux. L'ozone donne lieu 1° à une augmentation de l'indice d'iode, au lieu d'une diminution ; 2° à la formation d'acides volatils qui n'a pas lieu avec le peroxyde d'azote ; 3° à la stabilité de l'acidité totale au lieu de l'augmentation du simple au double qu'on observe toujours dans les quatre mois qui suivent la fabrication.

La fixation du peroxyde d'azote sur la matière grasse de la farine permet l'établissement d'une réaction caractéristique des farines blanches, réaction basée sur la différence de coloration des savons obtenus avec la matière grasse avant et après la nitration.

On extrait au moyen de la benzine la matière grasse de la farine (50 grammes) suspecte. Après évaporation du dissolvant à basse température, on redissout l'huile dans 3 centimètres cubes d'alcool amylique, on transvase dans un tube à essai et l'on ajoute 1 centimètre cube d'alcool dans lequel on a dissous 10 grammes de potasse par litre. Dans les cas d'une farine normale, on observe aucun changement de la coloration jaune ; dans le cas de farine blanchie, la couleur passe au rouge orangé d'autant foncé que la farine a fixé plus de peroxyde d'azote. Cette réaction est assez sensible pour déceler 5 °/₀ de farine blanchie dans la farine normale.

L'étude de l'action du peroxyde d'azote sur les produits de la mouture montre par l'abaissement de l'indice d'iode, que la quantité de gaz fixé et, par suite, l'intensité du blanchiment est d'autant plus grand que la farine est plus pure. Enfin le blanchiment est sans action sur les diastases et les ferments spéciaux de la farine, mais la matière grasse, après traitement s'acidifie d'autant plus lentement qu'elle a plus fixé de peroxyde d'azote. C'est dans ce sens seulement qu'on peut dire qu'il y a stérilisation et par conséquent augmentation du pouvoir de conservation par le blanchiment.

— Sur la nappe charriée du Péloponèse. Note de M. Ph. Négris.

— Une ancienne chaîne volcanique au Nord-ouest de la Chaîne du Puys. Note de M. Ph. Glangeaud.

— Observations magnétiques faites à Sfax (Tunisie), à l'occasion de l'éclipse totale de soleil du 29-30 août 1905. Note de M. Dehalu.

— M. Henri Micheels adresse un mémoire intitulé : *Sur les stimulants de la nutrition chez les plantes.*

— M. J. Noé adresse une note relative à un Aérostat dirigeable.

Séance du 22 janvier. — Sur l'ébullition de l'osmium, du ruthénium, du platine, du palladium, de l'iridium et du rhodium. Note de M. Henri Moissan.

M. Moissan continue à enfoncer des portes ouvertes. Il y a longtemps que l'on sait que tous les métaux peuvent être volatilisés à la température de l'arc électrique. Nous montrerons que cette volatilisation et même la séparation de certains métaux par ce moyen a été appliquée industriellement et ont donné lieu à des prises de brevet bien antérieurement aux recherches de M. Moissan. Ce ne sont pas des communications de ce genre qui lui vaudront le prix Nobel.

— Sur l'origine de la notion des « solutions solides ». Note de M. Lecoq de Boisbeaudran.

L'auteur rappelle qu'il a proposé, il y a fort longtemps déjà, une hypothèse semblable à celle de Vant'Hoff sur les mélanges isomorphes qui pouvaient être considérés comme résultant de la dissolution de l'un des corps dans l'autre. Il a couramment employé l'expression des solutions solides au cours de ses recherches sur les fluorescences.

— Sur l'acide glycuronique des globules du sang. Note de MM. Lépine et Boulud.

Les combinaisons conjuguées de l'acide glycuronique dans le sang se trouvent localisées dans les globules et si l'on en trouve dans le plasma et le sérum cela résulte d'une glycolyse.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les Ouvrages suivants :

1° Une nouvelle édition, conforme à l'original des *Etudes chimiques sur la végétation* de Jules Raulin.

2° *Joseph Dambey, sa vie, son œuvre, sa correspondance*, par le Dr HAMY.

3° *Le Mexique et son évolution sociale* (Remis de la part du Ministre du Commerce et de l'Industrie à Mexico, par la légation du Mexique).

— Sur un théorème relatif aux dérivés secondés du potentiel d'un volume attirant Note de M. A. KORN.

— Sur la polarisation elliptique produite par les liqueurs mixtes. Note de M. J. CHAUDIER.

Les mêmes liqueurs mixtes placées dans un *champ électrique au magnétique uniforme* polarisent *elliptiquement* la lumière et dans les *mêmes* proportions ; les effets de la pesanteur sont analogues, mais beaucoup plus faibles et ne peuvent être déterminés que *qualitativement*.

L'action commune des champs étudiés semble donc être une action *Directrice*, et l'orientation des particules solides est due à leur structure cristalline et à leur forme.

— Nouvelles propriétés magnéto-optiques des solutions colloïdales d'hydroxyde de fer. Note de MM. A. COTTON et H. MOUTON.

— Sur la phosphorescence cathodique de l'Europium. Note de M. G. URBAIN.

1° L'oxyde pur d'europium n'est pas phosphorescent dans les conditions où l'on a opéré.

2° Diluées dans la chaux, dans la proportion de 1 partie de Eu^2O^3 pour 99 parties de CaO, les diverses fractions de terre pure ont donné la même phosphorescence rouge, sans présenter aucune différence spectrale.

3° Les termes successifs des fractionnements compris entre l'europium pur et le gadolinium pur, sont phosphorescents sans addition d'aucune terre diluante. L'oxyde d'europium fonctionne alors comme excitateur et la gadoline comme diluant.

La phosphorescence d'abord rouge pour les terres riches en europium, devient rose pour les fractions suivantes sans diminuer l'éclat. Elle vire de plus en plus au blanc dans la gadoline presque pure, en même temps que s'affaiblit l'intensité de la lumière, l'excitation cathodique demeurant constante.

Les spectres de ces fractions consécutives subissent graduellement des modifications exactement *comme si l'Europium était un mélange d'au moins deux terres phosphorescentes*, qui dans le fractionnement auraient déjà subi un commencement très net de séparation.

4° Le même échantillon d'Europium PUR, dilué dans des proportions croissantes de même échantillon de gadoline PURE a permis de reproduire toutes les particularités spectrales observées dans la gadoline europifère des fractionnements. Le spectre qui s'observe d'abord dans les terres très riches en europium présente uniquement des bandes dans le rouge et le jaune. Le spectre qui apparaît ensuite et qui se renforce à mesure que le premier s'affaiblit renferme un très grand nombre de raies depuis 594,8 jusqu'à 400 $\frac{1}{100\,000}$ d'europium donne à la gadoline une phosphorescence très appréciable où le second spectre l'emporte notablement sur le premier. Un mélange d'Europium et de gadoline renfermant environ 0,4 % d'oxyde d'Europium présente une très vive phosphorescence où les deux spectres se manifestent simultanément et sont également beaux.

L'Europium pur dilué dans des proportions croissantes de chaux et d'alumine donne également lieu à des variations spectrales analogues. Le phénomène très net dans la chaux l'est beaucoup moins dans l'alumine.

— Sur les mélanges d'antimoine et de tellure, d'antimoine et de sélénium ; constante cryoscopique de l'antimoine. Note de M. PÉLABON.

Sous l'action de la chaleur, le tellure et l'antimoine se combinent directement, de sorte qu'un mélange quelconque des deux corps donne du tellurure d'antimoine accompagné d'un excès de l'un ou de l'autre élément. Les mélanges ainsi obtenus fondent à des températures ne dépassant pas 620° et, donnent des liquides homogènes, qui contrairement à ce qui se passe avec le sulfure d'antimoine ne se séparent pas en deux couches superposées. L'étude de la solidification de ces liquides a montré que la ligne de fusibilité, obtenue en partant en abcisse les valeurs R du rapport de la masse de tellure à la masse totale du mélange (R est exprimé en centièmes) et en ordonnées les valeurs correspondantes de la température de la solidification commençante comprend quatre portions de droites dessinant un W. Il existe donc un maximum de la température de solidification : c'est le point de fusion de la combinaison répondant à la formule Sb^2T^3e ; il y a deux minima l'un relatif à la fusion du mélange dont la composition est voisine de Sb^5Te^2 et l'autre représente l'ordonnée du point anguleux qui est l'eutectique correspondant à une composition voisine de $SbTe^{10}$.

Le sélénium comme le tellure, s'unit directement à l'antimoine et l'on observe par deux couches nettement séparées comme avec le sulfure. Cependant l'étude de la fusibilité des différents mélanges obtenus conduit à considérer que tout se passe comme s'il existait deux liquides bien déterminés se solidifiant l'un après l'autre aux températures de 566° et 518°.

On a pu déterminer à l'aide des courbes de fusibilité des mélanges de tellure et de sélénium avec l'antimoine, la constante cryoscopique de l'antimoine, pour laquelle on peut prendre le nombre 1240.

— Méthoxytrichloropentanol 1 : 5 : 4 et α-trichlorométhyltétrahydrofurfurane. Note de M. l'abbé J. L. HAMONET.

En faisant réagir le chloral anhydre sur le dérivé magnésien du méthoxypropane iodé 1 : 3, on obtient comme principal produit de la réaction le méthoxytrichloropentanol, qui fond à 59°, possède une odeur camphrée et une saveur amère et bout à 142-143° sous 17 millimètres de pression.

Traité par l'anhydride phosphorique ce corps perd une molécule de méthanol et donne l'α-trichlorométhyltétrahydrofurfurane ; qui est un liquide incolore à vive odeur camphrée, à saveur amère et brûlante D à 18° = 1,42. Il bout à 90-91° sous 17 millimètres de presssion et à 207-204° sous 758 millimètres.

— Amides et nitriles acétyléniques. Note de MM. Moureu et Lazennec.

On obtient facilement les amides acétyléniques en traitant les éthers sels par l'ammoniaque à froid. La potasse alcoolique saponifie à chaud les amides en donnant l'acide acétylénique correspondant $R - C \equiv C - CO^2H$. Celui-ci se transforme ensuite par hydratation en acide β-cétonique, puis en acétone ou acide $R - CO^2H$.

L'amide phénylpropiolique traité par l'acide sulfurique concentré donne la benzoylacétamide par fixation d'eau sur la fonction acétylénique.

On prépare aisément les nitriles par des hydratations des amides par l'anhydride phosphorique.

La potasse alcoolique réagit énergiquement sur les nitriles acétyléniques et donnant l'acide acétylénique et un composé résultant de la combinaison du nitrile avec l'alcool. Le nitrile amylpropiolique traité par l'acide sulfurique concentré régénère l'amide, il en est de même du nitrile hexylpropiolique. Les nitriles ou amides acétyléniques, suivant qu'ils appartiennent à la série grasse ou à la série aromatique se comportent donc différemment vis-à-vis de l'acide sulfurique, car dans le premier cas, seule la fonction nitrile, est attaquée tandis que dans le second, l'attaque porte à la fois sur la fonction nitrile et la fonction acétylénique qui s'hydrate.

— Condensation glycidique des aldéhydes avec l'éther α-chloropropionique. Note de M. Georges Darzens.

La condensation des aldéhydes avec les homologues de l'acide monochloracétique est moins générale que celle des acétones. La saponification des éthers obtenus donne un très faible rendement en acide. Toutefois avec les aldéhydes aromatiques on obtient de très bons rendements et les acides ainsi préparés se décomposent très nettement en acide carbonique et cétones du type $R - CH^2 - COCH^3$. C'est ainsi qu'avec le furfurol on a obtenu l'α-méthyl-β-furfurylglycidate d'éthyle qui par saponification donne la furfurylacétone qui bout à 179-180° et qui possède une odeur de raifort.

— Sur les cétones β-chloréthylées et vinylées acycliques. Note de M. E.-E. Blaise et M. Maire.

Les cétones vinylées peuvent se préparer au moyen des cétones β-chloréthylées correspondantes. Celles-ci s'obtiennent en faisant réagir le chlorure de β-chloropropionyle, sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. La β-chloréthyl-éthylacétone bout à 68° sous 20 millimètres, l'acétone propylée à 73° sous 10 millimètres et l'acétone isobutylée à 80° sous 12 millimètres.

Les semi-carbazones donnent sous l'action de l'acétate de sodium en solution aqueuse et à l'ébullition des carbamylpyrazolines.



En faisant bouillir les acétones β-chloréthylées avec de la diéthylaniline dans des conditions convenables on obtient les acétones vinylées :



Les acétones vinylées se font remarquer par leur grande affinité chimique, ainsi elles se combinent rapidement avec les amines secondaires qui se fixent sur la double liaison éthylénique. Avec les dérivés iodés, elles réagissent également, mais il vaut mieux partir des acétones β-chloréthylées correspondantes. Avec l'éther acétylacétique, par exemple, on obtient des éthers dicétoniques qui, par saponification fournissent des alcoylcyclohexanones.

— Sur une modification cristalline stable dans deux intervalles de température Note de M. Fred. Wallerant.

— De l'influence des matières colorantes d'une eau-mère sur la forme des cristaux qui s'en déposent (acide phtalique). Note de M. Gaubert.

— Sur le mécanisme de chute de certains bourgeons terminaux. Note de M. A. Tiron.

— Sur un nouveau genre de champignons de l'Afrique orientale anglaise. Note de MM. P. Hariot et N. Patouillard.

— Sur les variations de l'acide phosphorique et de l'azote dans les sucs des feuilles de certains végétaux. Note de M. G. André.

— Les propriétés des colloïdes et l'interprétation dynamique de la division cellulaire. Note de M. Angel Gallardo.

— Sur le *Leposphilus labrei* (Hesse) et sur la famille des Philichthydæ. Note de M. Quidor.

— Action de l'extrait de glande interstitielle du testicule sur le développement du squelette et des organes génitaux. Note de MM. P. Bouin et P. Ancel.

— Recherches expérimentales sur les proportions de chloroforme contenues dans l'organisme au cours de l'anesthésie chloroformique. Note de M. J. Tissot.

1° La proportion de chloroforme contenue dans le sang artériel s'accroît immédiatement dès qu'il se produit une augmentation de la ventilation pulmonaire, pendant l'anesthésie avec les mélanges titrés de chloroforme et d'air, ou par d'autres procédés.

2° Pendant l'anesthésie, à quelque moment que ce soit, il y a toujours plus de chloroforme dans le sang artériel que dans le sang veineux ;

3° Pendant une syncope respiratoire, le chloroforme diminue assez notablement dans le sang artériel ;

4° Il n'existe aucun rapport direct entre les proportions du chloroforme du sang artériel et l'effet qu'elles produisent ; cet effet dépend de la durée du contact, de la proportion de chloroforme dans le cerveau et de la vitesse de circulation du sang.

— Action du sulfate d'hordénine sur la circulation. Note de M. L. Camus.

A faible dose, le sulfate d'hordénine produit des troubles respiratoires et des troubles cardio-vasculaires où le système nerveux a un rôle important : ralentissement cardiaque, augmentation d'amplitude des pulsations. A forte dose, le cœur s'accélère, il y a diminution d'amplitude des pulsations et la pression s'élève beaucoup.

— Reconstitution d'un ancien lac oligocène sur le versant nord du massif du Mont Dore (Lac d'Olby). Note de M. Ph. Glangeaud.

— Nouvelles observations sur la géologie du Sahara. Note de M. René Chudeau.

— Sur la formation du réseau des Nummulites réticulées. Note de M. Jean Boussac.

— Sur la circulation océanique. Note de MM. Thoulet et Chevallier.

Séance du 29 janvier. — Nouvelles recherches sur les composés alcalins insolubles contenus dans les végétaux vivants : feuilles de chêne, par M. Berthelot.

— Capture d'un cachalot du genre Kogia Gray, sur les côtes de la Manche, à Roscoff. Note de M. Yves Delage.

— Sur certains systèmes de cercles et de sphères qui se présentent dans la déformation des quadriques. Note de M. C. Guichard.

— M. A. de Lapparent fait hommage à l'Académie d'un volume de M. F. de Montessus de Ballore, intitulé : *Les tremblements de terre. Géographie séismologique*

Commission de prix chargée de juger le concours de l'année 1906 :

— *Mathématiques : Grand Prix des sciences mathématiques. Prix Francœur, Poncelet.* — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

— *Mécanique : Prix Montyon, Boileau.* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Léauté, Sebert, Vieille, Poincaré, Haton de la Goupillière, Schlœsing.

— *Navigation : Prix extraordinaire, Plumey.* — MM. Maurice Lévy, Bouquet de la Grye, Grandidier, Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyon, Sebert, Hatt, Bertin, Vieille.

Astronomie : Prix Gusman, Lalande, Valz, Janssen. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Lippmann, Poincaré, Darboux.

— *Géographie : Prix Tchihatchef, Binoux, Delalande, Guérineau.* — MM Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, de Lapparent, Perrier, Van Tieghem.

Cette Commission est également chargée de présenter une *question* de *Prix Gay* pour l'année 1909.

— *Physique : Prix Hébert, Hughes.* — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Curie, Berthelot, Maurice Lévy, Poincaré.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de Sir John Burdon Sanderson, correspondant de l'Académie pour la section de Médecine et Chirurgie.

— M. le Ministre de l'Intérieur invite l'Académie à lui présenter une liste de trois de ses membres pour la place à attribuer à l'Académie dans le Comité consultatif d'hygiène publique de France. Cette place est actuellement occupée par M. Emile Roux dont les fonctions expirent le 18 février 1906.

L'Académie nomme une Commission formée de la Section de Médecine et de Chirurgie auxquels sont adjoints MM. Brouardel, Labbé, Roux.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° Le tome XVI de l'édition nationale des *Opere di Galileo Galilei*, publié sous les auspices de Sa Majesté le roi d'Italie ;

2° Introduction à l'étude de la Chimie, par le Dr Maurice de Thierry ;

3° Description géologique de l'Ile d'Ambon, par R. D. M. Verbeek.

4° Description de la faune jurassique du Portugal. Polypiers du Jurassique supérieurs par M. F. Koby avec une notice statigraphique, par Paul Choffat.

— Sur les équations différentielles du second ordre dont l'intégrale générale est uniforme. Note de M. Gambier.

— Sur le spectre de flamme du mercure. Note de M. C. de Watteville.

L'auteur a réussi à obtenir, à l'aide d'un spectrographe en quartz, un spectre du mercure qui se compose de la seule raie 2536,72. Cette raie est d'ailleurs extrêmement intense dans la flamme, elle avait été obtenue avec l'acétate et le cyanure de mercure. Le nitrate mercurique donne la même raie à l'exception de toute autre ; on n'a pu observer dans aucun cas les raies 547 et 435 que Mitscherlich dit avoir vues en introduisant du cyanure de mercure dans la flamme. Le spectre solaire ne renferme pas de raies du mercure. Or, si ce métal se trouve placé dans le soleil dans des conditions telles qu'il ne puisse émettre que la raie 2536,72 ; celle-ci serait située dans la partie du spectre absorbée par l'atmosphère terrestre. Il en résulterait que l'absence du mercure dans le Soleil ne serait pas liée forcément à celle des raies de ce métal dans le spectre solaire.

— Sur la durée de la décharge dans un tube à rayons X. Note de M. André Broca.

— Sur la diminution de la radioactivité du *polonium* avec le temps. Note de Mme Curie.

En désignant par I_0 l'intensité initiale, par I l'intensité au temps t, par a une constante, on trouve

$$I = I_0 e^{-at}$$

Si t est exprimé en jours, on a $a = 0{,}00495$, d'après cette relation, l'intensité du rayonnement diminue de la moitié de sa valeur en un temps égal à 140 jours. Les écarts entre cette loi et les mesures ne dépassent pas 3 %.

La constante de temps trouvée par le polonium apporte la preuve certaine que le corps étudié par M. Marckwald, sous le nom de *radiotellure*, est identique avec le polonium. Cette identité paraissait déjà à peu près évidente d'après toutes les publications de M. Marckwald sur les propriétés du *radiotellure*. Elle est rendue certaine par ce fait que la constante trouvée pour le polonium est bien la même que celle que M. Marckwald a récemment déterminée pour son *radiotellure*.

— Les sulfates des métaux rares. Note de M. Camille MATIGNON.

Les déterminations de la chaleur de dissolution des oxydes des métaux rares dans l'acide sulfurique étendu, et de leurs sulfates montre que la fonction basique s'affaiblit depuis le lanthane jusqu'au samarium ; elle diminue quand la masse atomique de l'élément métallique augmente.

Les oxydes des métaux rares au point de vue de leur fonction basique se placent entre les oxydes alcalino-terreux et la magnésie. Ils se rapprochent de l'oxyde de plomb.

— Préparation rapide des solutions d'acide iodhydrique. Note de M. F. BODROUX.

Un certain poids d'iode est divisé en deux parts égales La première, traitée en présence de l'eau par le bioxyde de baryum est transformée en iodure de baryum La deuxième ayant été dissoute dans le liquide obtenu, on fait passer un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration. Il se fait de l'acide iodhydrique et du sulfate de baryum que l'on sépare.

— Sur un alliage de thorium et d'aluminium. Note de M. O. HÖNIGSCHMID.

La réduction de l'oxyde de thorium par l'aluminium au four électrique, la combinaison directe du thorium et de l'aluminium dans le vide, ainsi que la réduction du fluorure double de potassium et de thorium par l'aluminium donnent un alliage d'aluminium et de thorium répondant à la formule $ThAl^3$ cristallisé en aiguilles prismatiques hexagonales.

— Recherches sur les combinaisons halogénées des borates de baryum et de strontium. Note de M. OUVRARD.

Les borates de baryum et de strontium semblent entrer en combinaison avec le chlore et le brome moins facilement que les sels correspondants de calcium, car on n'a pu obtenir avec chacun d'eux qu'un seul composé halogéné. Quant aux iodures alcalino-terreux leur peu de stabilité semble leur interdire d'entrer en combinaison avec les borates de ces mêmes métaux du moins dans les conditions où l'on a opéré.

— Sur les alcools α et β campholytiques. Note de M. G. BLANC.

L'alcool campholytique s'obtient par la réduction de l'éther par le sodium en milieu aqueux. Il bout à 197°.

L'alcool β-dihydro-campholytique s'obtient par réduction de l'éther au moyen du sodium en liqueur alcoolique. C'est un liquide légèrement visqueux, incolore, bouillant à 198°.

$$n_D \text{ (à } 21°,5) = 1,4641 \qquad D^4_{21,5} = 0,9056$$

L'alcool α campholytique s'obtient aussi par réduction de l'éther ou de l'amide par le sodium et l'alcool. C'est un liquide visqueux, bouillant à 200°.

$$n_D \text{ (à } 25°) = 1,4762 \qquad D^4_{25} = 0,9233$$

— Influence de la réaction du milieu sur l'activité des diastases. Note de M. A. FERNBACH.

L'auteur a déjà signalé l'influence capitale de la réaction du milieu sur l'activité des diastases, mais comme il opérait en présence d'un grand excès d'amidon pour une faible quantité de malt, il n'avait pas constaté l'augmentation considérable de maltose. Du reste, il avait déduit de ses expériences que la réaction optima était la réaction neutre du milieu tandis que d'après MM. Maquenne et Roux elle doit être faiblement alcaline. C'est la neutralité à l'hélianthine correspondant à la transformation intégrale des phosphates secondaires en phosphates primaires qui représente la réaction optima.

— Epreuve générale sur la nutrition amidée des plantes vertes en inanition d'acide carbonique. Note de M. Jules LEFÈVRE.

— Nouveau Champignon parasite : *Trematovalsa Matrucholi*, causant le chancre du Tilleul. Note de M. Nicolas JACOBESCO.

— Les coupures génériques de la famille des *Bradypodidæ* (Le genre *Hemibradypus*, nov. g.). Note de M. ANTHONY.

— Contribution à la morphologie générale des Protozoaires supérieurs. Note de MM. J. KUNSTLER et Ch. GINESTE.

— Sur l'anatomie et l'histologie des Ixodes. Note de M. A. BONNET.

— Sur l'effet des injections d'extrait de glande interstitielle du testicule sur la croissance. Note de MM. P. ANCEL et P. BOUIN.

— Tables de croissance dressées en 1905, d'après les mensurations de 4400 enfants parisiens de 1 à 15 ans. Note de MM. VARIOT et CHAUMET.

— Conditions physiologiques de l'enseignement oral. Note de M. Pierre BONNIER.

— Sur l'anesthésie chloroformique. Dosage du chloroforme avant, pendant, après l'anesthésie déclarée et quantité dans le sang au moment de la mort. Note de M. Maurice Nicloux.

Le chloroforme s'élimine très rapidement au début, puis la disparition du chloroforme se fait lentement. Après 3 heures, la quantité dans le sang est de 7 milligrammes environ ; après 7 heures, le chloroforme a, sinon entièrement, du moins presque complètement disparu du sang.

— Sur une faune d'Ammonites néocrétacée recueillie par l'expédition antarctique suédoise. Note de M. KILIAN.

L'examen des ammonites recueillies dans une série de localités situées entre les îles Seymour et Snow-Hill, près de la côte nord-est de la terre de Graham appartenant à la même formation géologique, montre que le type indo-pacifique du Cretacé supérieur s'étend jusqu'aux contrées antarctiques. Il est très probable qu'une communication marine reliait par cette région et en passant par le cap de Bonne-Espérance, le bassin pacifique sud oriental avec l'extrême sud de l'Atlantique. Comme l'indique le cachet faunique de la craie du Natal.

— Sur les racines de la nappe de charriage du Peloponèse. Note de M. Ph. Négris.

M. André Dumoulin adresse une Note intitulée : « Principe des dispositifs d'organes pouvant contribuer à faciliter le départ du sol des aéroplanes. »

— M. Léon Noel adresse une Note relative à la mesure exacte du pouvoir émissif des matières radiantes.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 3 janvier 1906

1° *Réserves sous blanc et couleurs enlevage sur diazoïques.* Pli cacheté N° 1557, du 18 juillet 1905, déposé par M. Pollak. — L'auteur supprime le blanc plastique qu'on met généralement dans la couleur pour enlevage blanc et la réserve avec une couleur renfermant à la fois du chromate de soude alcalin, du chlorate de la même base et de l'acétate d'alumine dont le rôle est de protéger la fibre.

Recette de la réserve : 100 bichromate de soude,
76 soude caustique à 40° Bé ,
160 eau,
140 chlorate de soude.

L'examen de ce pli est remis à M. Henri Schmid.

2° M. Eugène Bœringer, de la maison Bœringer, Guth et Cie, à Epinal, a adressé au secrétaire du Comité une note très intéressante sur *le séchage des pièces imprimées au rouleau.* — Cette étude compare, au point de vue de la consommation du combustible, les différents moyens employés pour sécher les tissus sortant des machines à imprimer et résout par des chiffres une question qui a donné lieu à bien des discussions sans avoir jamais abouti, jusqu'à ce jour, à une conclusion probante. C'est la première fois qu'un travail sur ce sujet est présenté à la Société industrielle. Fortement étayé sur des expériences bien faites, il offrira à ceux qui, dans leur industrie, auront à s'occuper d'installation de chambres chaudes, des données fort précieuses.

Le Comité de chimie est très désireux de voir paraître au Belletin le remarquable et instructif mémoire de M. Eugène Bœringer. Mais, comme ce travail intéresse également et au même titre le Comité de mécanique, le secrétaire demande qu'il soit soumis auparavant à l'appréciation du Comité de mécanique.

3° *Décollage des draps de rouleau.* — Le Comité de mécanique a demandé que le travail de M. Rollin, sur le décollage des draps caoutchoutés, fût soumis également au comité de chimie.

L'auteur considère que l'ancienne hypothèse de la bulle d'air cheminant entre la cretonne et le drap, et produisant ainsi le décollage, est dénuée de réalité. Il n'est pas arrivé à reproduire l'accident en introduisant, de propos délibéré, des bulles d'air entre les deux surfaces et en les soumettant ensuite à un laminage. A ses yeux, le décollage est la conséquence de l'inégalité d'élasticité et de tension du drap de laine et de la cretonne. Des essais dynamométriques, destinés à mesurer ces différences, accompagnent la note de M. Rollin.

Le Comité de chimie demande l'impression de cette étude.

4° *Enlevages et demi-enlevages sur laine au sulfite de potassium.* — M. Oscar Michel donne lecture de son rapport sur le pli cacheté de MM. Heilmann et Cie et Martin Battegay et propose l'impression de ce pli, N° 1538, du 27 mai 1905, au Bulletin, ainsi que celle du rapport de l'auteur.

Le Comité adopte les conclusions du rapporteur.

5° et 6° *Couleurs au soufre. Applications diverses et enlevages sur azoïques ou autres.* — M. Camille Favre lit son rapport sur le pli cacheté N° 1531, de MM. Heilmann et Cie et Battegay, et conclu à l'impression du pli du Bulletin, ainsi que du rapport.

Ces conclusions sont adoptées.

7° *Blanchiment de la laine.* — Pli cacheté Thierry-Mieg, N° 785, du 17 juillet 1894. — M. Félix Blinder présente, au nom de M. Lau, un rapport sur le système de blanchiment pratiqué, dès l'année 1894, dans la maison Thierry-Mieg et dont les points essentiels ont été publiés dans le procès-verbal de la séance du Comité du 2 novembre 1905. Le rapporteur conclut à l'impression du pli au Bulletin, suivi de son rapport.

Le Comité adopte ces conclusions.

8° Le Comité de chimie, ayant pris connaissance de la lettre de l'Office national de la propriété industrielle, désigne MM. Henri Schmid et Léon Bloch comme membres de la commission qui sera chargée d'examiner la question d'abonnement aux brevets français posée par cette lettre.

9° Le Comité de chimie demande à la Société industrielle la nomination de M. Eugène Grandmougin comme membre correspondant, avec Bulletin.

M Grandmougin a pris une part active aux travaux du Comité pendant de longues années et sa nomination récente comme professeur d'impression, de teinture et de matières colorantes au Polytechnicum de Zurich, est un motif de plus pour nous assurer son concours.

10° L'ancien bureau du Comité est réélu pour l'année 1906. Il se compose de :

MM. Albert Scheurer, secrétaire,
Emilio Nœlting, secrétaire adjoint.
Ferdinand Oswald, sous-secrétaire adjoint.

11° *Pli Meister sur la charge de la soie.* — RECTIFICATION. — Il s'est glissé des erreurs dans le procès-verbal de la séance du 2 novembre 1905. Le résumé explicatif est à modifier comme suit :

« M. O. Meister, dans son pli cacheté N° 1377, du 3 février 1903, signale un moyen d'empêcher l'altération, à la lumière, de la soie chargée au silicate et phosphate d'étain avec une préparation contenant de l'acide borique, de la glycérine, du sulfocyanate d'ammonium, et, le cas échéant, du tanin ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 22 décembre 1905.

Lecture est donnée du pli cacheté N° 449 de MM. Poirrier et Rosenstiehl, sur une nouvelle classe de matières colorantes bleues sulfonées, solides aux alcalis. Le Comité est d'avis de publier ce pli sans commentaires dans la partie bibliographique du bulletin.

M. le Président rappelle que le Comité aura à statuer sur les demandes de concours présentées au Prix de l'Exposition et au Prix d'Intérêt général. Les candidats sont M. Jules Garçon pour l'un et Victor Steiner pour l'autre. Pour le premier une commission a été nommée qui présentera son rapport dans une prochaine séance ; pour le second une visite sera faite incessamment à l'établissement de M. Steiner par MM. Kœchlin, V. Michel et Blondel.

Noir d'aniline. — M. Piequet poursuit la lecture de son intéressant travail ; cette partie de l'ouvrage est l'exposé des nombreux brevets pris pour l'application du noir d'aniline.

Séance du 26 janvier 1906.

L'ordre du jour appelle les élections du bureau du Comité.

Sont élus par acclamation et à l'unanimité :

Président	MM. J. Reber.
Vice-Président	Emile Blondel.

Sur le demande de M. Blondel, on procède à l'élection d'un second vice-président. Sont élus à l'unanimité :

Vice-Président	MM. G.-A Le Roy.
Secrétaire	Gasly.
Secrétaire-adjoint	G. Masure.
Délégué à la publicité	Monet.
— au prix	Buguet.
— au règlement	Gascard père.

CORRESPONDANCE

Poids atomique de l'azote

Par M. Ph. A. Guye.

La dernière note insérée dans ce recueil par M. Hinrichs (1) m'oblige à préciser certains points concernant les observations formulées par ce savant au sujet de nos recherches sur le poids atomique de l'azote.

1° M. Hinrichs s'efforce de démontrer que l'analyse gravimétrique du protoxyde d'azote telle que nous l'avons effectuée, M. Bogdan et moi, prouve seulement que le poids atomique de l azote n'est pas supérieur à Az = 14,02. Dans la note que nous avons publiée à ce sujet dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (2) nous avons précisément conclu que le poids atomique de l'azote est voisin de 14,01 et ne peut être supérieur à 14,02. Nous n'avons cependant pas cru devoir dissimuler la moyenne de nos mesures Az = 14,007 ; le fait qu'elle ne cadrât pas avec le nombre rond Az = 14 ne nous a pas paru une raison suffisante pour la passer sous silence. Quant à la discussion des causes d'erreurs de nos expériences, nous l'avons faite nous-mêmes dans un mémoire détaillé publié en septembre 1905 (3) auquel je crois utile de renvoyer.

2° Le nombre Az = 14,009 ou 14,01 que j'ai proposé en juin 1905 (4) ne résultait pas de cette seule analyse gravimétrique du protoxyde d'azote — comme on pourrait le supposer à la lecture de la note de M. Hinrichs, — mais bien d'une double série de résultats expérimentaux obtenus par divers savants ; les premiers s'appuient sur la comparaison des densités gazeuses avec correction de l'écart à la loi d'Avogadro ; les seconds sont basés sur les résultats de l'analyse du protoxyde d'azote (Guye et Bogdan, Jaquerod et Bogdan) et du bioxyde d'azote (Gray). Je reproduis ci-après les données finales résumant ces diverses observations :

a) *Méthode physico-chimique*

	Az
Rapport des densités $Az^2 : O^2$	14,009
» » $Az^2 : CO$	14,006
» » $Az^2O : CO^2$	14,007
» » $AzO : O^2$	14,008
Moyenne	14,008

b) *Méthodes chimiques*

	Az
Analyse du gaz Az^2O. Rapport $Az^2O : O$	14,007
Analyse du gaz Az^2O. Rapport $Az^2O : Az^2$	14,915
Analyse du gaz AzO	14,006
Moyenne	14,009

J'ai cru pouvoir conclure de ces résultats que la valeur probable du poids atomique de l'azote dans l'état actuel de la science est Az = 14,009 ou Az = 14,01. J'ai ajouté que le nombre rond Az = 14 pouvait être employé sans inconvénient pour la pratique courante. Ces résultats sont confirmés par une publication récente de M. Gray (5).

3° Je ne crois pas utile, à propos du poids atomique de l'azote, d'entrer dans la discussion des idées émises par M. Hinrichs sur la question plus générale des poids atomiques ; c'est un sujet sur lequel j'aurai l'occasion de revenir ultérieurement. Je le ferai d'autant plus volontiers que si la lecture des travaux de M. Hinrichs ne m'a pas amené à partager sa manière de voir sur les hypothèses fondamentales qui le guident, j'ai néanmoins trouvé dans ses mémoires plusieurs observations importantes dont les chimistes ne me paraissent pas avoir suffisamment tenu compte.

(1) Voir *Moniteur*, janvier 1906.
(2) *Comptes Rendus*, t CXXXVIII p. 1494 et t. CXXXIX p. 49 (1904).
(3) *J. Ch. ph.*, t. III p. 537 (1905).
(4) *Bull. Soc Chim.*, t. XXXIII et XXXIV p. 1.
(5) Gray. — *Trans. Chem. soc*, t. LXXXVII p. 1061 (1905.)

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 772 — AVRIL — Année 1906

SUR LA THÉORIE DE LA FORMATION DES DÉPOTS DE SELS DE POTASSE PAR CONCENTRATION DES EAUX DE LA MER

Par **M. E. Jänecke** (1).

Il n'est pas permis de douter que les dépôts de sel gemme proviennent réellement de l'évaporation des eaux de la mer. Cependant, la quantité de sel contenue dans l'eau de mer est si faible qu'il ne semble pas possible que ces dépôts de sel aient pris naissance par simple assèchement de la mer. En effet, le calcul montre que l'assèchement d'une mer de 5 000 mètres de profondeur ne fournirait même pas un gisement de sel mesurant 100 mètres d'épaisseur. Pour expliquer la formation des puissants gisements que nous connaissons, il faut avoir recours à l'explication d'Ochsenius ; l'évaporation rapide de l'eau d'une baie ne communiquant avec la mer que par un chenal étroit a fourni une solution de sel très concentrée. Au moment de la marée, la formation d'une barre a empêché l'écoulement de la solution dense, tandis que l'introduction d'une nouvelle quantité d'eau de mer apportait de nouvelles quantités de sel qui a fini par cristalliser en masses de plus en plus considérables. Un phénomène analogue peut s'observer aujourd'hui encore dans la baie de Karabugas, sur la mer Caspienne. D'après les calculs de v. Baer, cette baie reçoit journellement 350 000 tonnes de sel.

Mais le phénomène qui nous intéresse plus particulièrement est le processus de l'évaporation et le problème qui se pose est celui-ci : Etant donné une solution renfermant 27 grammes de sel marin, 0,7 gr. de chlorure de potassium, 3,4 gr. de chlorure de magnésium, 2,5 gr. de sulfate de magnésium et 1,4 gr. de sulfate de chaux pour 1 000 grammes, quelle sera la nature des produits obtenus lorsqu'elle s'évaporera à 25° ? Je ne tiens pas compte des sels que l'eau de mer renferme en petite quantité, tels que les borates et les bromures, car les recherches qui les concernent ne sont pas encore terminées. Pour faciliter l'étude de la question nous examinerons d'abord le cas d'une solution ne renfermant que du chlorure de sodium ; nous verrons ensuite les modifications apportées par l'addition successive du chlorure de potassium, du chlorure de magnésium, du sulfate de magnésium et finalement du sulfate de chaux.

Pour représenter la composition de l'eau de mer, nous la rapporterons à 1 000 molécules-grammes, soit 1 000 × 18 grammes d'eau, comme l'a proposé Van't Hoff. La formule représentant la composition de l'eau de mer est alors : 1 000 H^2O ; 4,33 Na^2Cl^2 ; 0,10 K^2Cl^2 ; 0,67 $MgCl^2$; 0,37 $MgSO^4$; 0,19 $CaSO^4$. Si l'on met à la place 117 grammes de Na^2Cl^2, 149 grammes K^2Cl^2, 95 grammes $MgCl^2$, 120 grammes $MgSO^4$ et 138 grammes $CaSO^4$, on obtient la même composition que précédemment.

Considérons d'abord le cas d'une solution renfermant 1 000 H^2O et 4,33 Na^2Cl^2 ; si nous l'évaporons à 25°, elle s'enrichira peu à peu en chlorure de sodium jusqu'à un certain moment où la saturation sera atteinte. Si nous continuons encore à la concentrer, le sel marin se déposera en proportion constante avec le poids d'eau évaporée. Ce phénomène peut être représenté graphiquement en portant sur une ligne droite OA, à partir de l'origine O, le nombre de molécules-grammes de chlorure de sodium dissoutes dans l'eau. On obtient finalement un point A qui correspond à l'obtention d'une solution saturée à cette température. Les points de la ligne OA compris entre O et A correspondent à des solutions diluées tandis que les points placés au delà de A

(1) *Z. angew. Ch.*, **1906**, p. 7.

représentent un mélange de sel solide et de la solution saturée A. Pour la température de 25°, le point A correspond à 55 molécules-grammes de chlorure de sodium.

Comment se comporte, pendant l'évaporation, une solution de chlorure de sodium additionnée de chlorure de potassium ? Si la solution ne renferme qu'une petite proportion de chlorure de potassium par rapport à la quantité de chlorure de sodium présente, ce qui est le cas de l'eau de mer, l'évaporation fournit finalement une solution saturée en chlorure de sodium mais qui ne l'est pas en chlorure de potassium. Le sel marin se dépose par évaporation ultérieure ; en raison de cette précipitation, la solution devient relativement plus pauvre en chlorure de sodium et plus riche en chlorure de potassium. La séparation du chlorure de sodium continuant à se produire, on obtient finalement une solution saturée en chlorure de potassium et par évaporation ultérieure, il se sépare un mélange de chlorures de sodium et de potassium. Pour représenter graphiquement ces faits, on prend un second axe OC perpendiculaire au premier (voir *fig.* 1). Chaque point pris dans l'intérieur de l'angle droit ainsi formé correspond à une dissolution des deux sels dans une proportion indiquée par le rapport de ses projections sur les deux axes. C'est ainsi que la solution B, par exemple, contient dans 1 000 molécules d'eau, un nombre de molécules de chlorure de sodium représenté par la longueur GB et une quantité de chlorure de potassium représentée par la longueur BF. Si nous représentons graphiquement la façon de se comporter d'une solution étendue D renfermant 4,33 Na^2Cl^2 et 0,10 K^2Cl^2 dans 1 000 molécules d'eau, nous voyons qu'elle se concentre d'abord peu à peu. Les différentes étapes de sa concentration sont situées sur une ligne OD qui se continue jusqu'au point E voisin de A, lequel représente une solution mixte des deux sels, saturée en chlorure de sodium. Par séparation ultérieure du chlorure de sodium, la composition de la solution se déplace sur la ligne AB jusqu'en B. C'est en ce point que commence la mise en liberté d'un mélange de chlorures de sodium et de potassium. On reconnaît aisément que les solutions renfermant beaucoup de chlorure de potassium et peu de chlorure de sodium doivent présenter la même succession de phénomènes mais en sens inverse, c'est-à-dire que la cristallisation du chlorure de potassium doit suivre celle du mélange des deux sels.

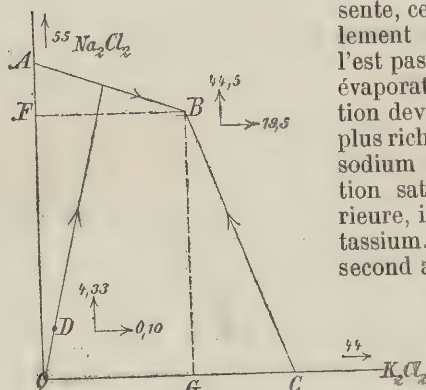


Fig. 1

Il est particulièrement important de remarquer que pour une température donnée (25° dans le cas présent), il n'existe qu'une seule solution fournissant simultanément du chlorure de sodium et du chlorure de potassium. Toutes les autres solutions saturées ne sont saturées que par rapport à un des deux sels. Il ressort encore de là qu'il n'existe qu'une solution parfaitement déterminée qui puisse être simultanément en équilibre avec du chlorure de sodium et du chlorure de potassium solides. C'est ainsi que lorsqu'on dissout un mélange des deux chlorures alcalins dans de l'eau, on obtient une solution dont la composition est toujours la même et reste indépendante de la proportion relative des deux sels aussi longtemps que ceux-ci sont en excès. C'est sur cette propriété que repose la purification d'un sel par lavage au moyen d'une dissolution saturée de ce même sel. Les lois qui précèdent s'appliquent à toutes les dissolutions mixtes dont les éléments ne forment pas de mélanges cristallins isomorphes et ne donnent pas de sels doubles.

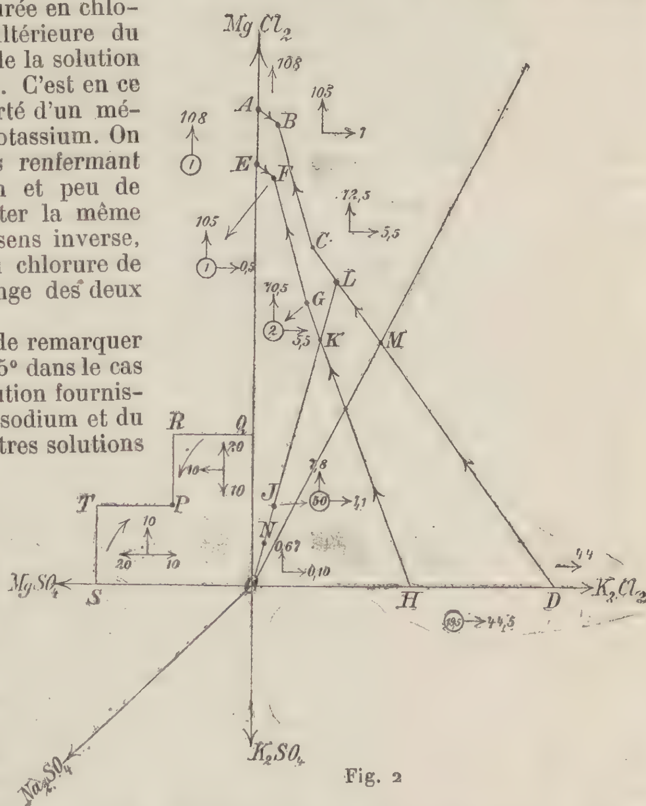


Fig. 2

On peut représenter d'une façon analogue la façon dont se comporte une dissolution ne renfermant que du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium. Mais le problème est compliqué par l'apparition d'un sel double, la carnallite. Reprenons de nouveau deux axes perpendiculaires OD pour le chlorure de potassium et OA pour le chlorure de magnésium (*fig.* 2). Les points situés dans l'intérieur de l'angle droit représentent des solutions mixtes. Les solutions renfermant du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium dans les proportions de la carnallite sont représentées par une ligne droite OM faisant un angle de 60° avec l'axe du chlorure de potassium. Toutes les solutions contenant une proportion de chlorure de potassium plus grande que celle qui correspond à la composition $KMgCl^3$ sont situées dans l'intérieur de l'angle de 60° ; celles qui contiennent moins de chlorure de potassium sont situées dans l'angle complémentaire de 30°. Si nous considérons la solution renfermant 0,10 K^2Cl^2 et 0,67 $MgCl^2$ dans 1 000 H^2O, nous voyons qu'elle est graphiquement représentée par un point N situé au-dessus de la ligne OM. L'expérience montre que l'évaporation de cette solution fournit d'abord une solution saturée L qui abandonne du chlorure de potassium. La composition de la solution est modifiée et celle-ci devient de plus en plus riche en chlorure de magnésium jusqu'à ce qu'elle atteigne un point C pour lequel elle est saturée en sel double qui est la carnallite $KMgCl^3$. $6H^2O$. Par évaporation ultérieure, la solution se comporte de deux façons différentes suivant que le chlorure de potassium reste en contact avec la solution concentrée ou qu'il est enlevé. Si l'on sépare le chlorure de potassium de la solution et que l'on évapore celle-ci à part, le sel double cristallise. La composition de la solution se modifie progressivement dans la direction B et, en ce point, il y a dessiccation complète avec évaporation d'un mélange de carnallite et de reichardtite $MgCl^2$. $6H^2O$.

La solution C se comporte d'une façon différente lorsqu'elle reste en contact avec le chlorure de potassium pendant l'évaporation. Cette différence provient de ce que, conformément à la théorie des phases, il n'existe qu'une solution de composition parfaitement déterminée qui peut être en équilibre à 25° avec le chlorure de potassium et la carnallite. D'après la position du point C, la solution correspondante devrait avoir la composition exprimée par 1 000 H^2O, 5,5K^2Cl^2, 72,5 $MgCl^2$. Lorsque la solution C reste en contact avec le chlorure de potassium déjà cristallisé et qu'elle est ultérieurement concentrée, il y a formation de carnallite. Si le chlorure de potassium ne participait pas à la réaction, cette séparation de carnallite aurait pour effet de modifier la composition de la solution dans la direction de B. On aurait donc une solution différente de C simultanément en contact avec du chlorure de potassium et de la carnallite ; or, on sait que ce fait est impossible. La séparation de carnallite par évaporation ultérieure de la solution C en présence de chlorure de potassium ne peut s'effectuer qu'à la condition que le chlorure de potassium disparaisse peu à peu et se transforme en carnallite. Ce n'est que lorsque tout le chlorure de potassium a disparu que la composition de la dissolution se modifie peu à peu par séparation de carnallite pour atteindre finalement la composition du point B. La solution C est nommée une solution saturée *incongruente*. Les solutions de ce genre méritent un intérêt particulier, car il ressort de ce qui précède que, lorsque l'on dissout la carnallite dans l'eau à 25°, il doit se séparer du chlorure de potassium tant que la carnallite n'est pas complètement dissoute. On obtient ainsi une solution présentant la composition correspondante au point C (72,5 $MgCl^2$ et 5,5 K^2Cl^2 pour H^2O). Ce n'est que lorsque toute la carnallite est dissoute que le chlorure de potassium formé se redissout en donnant les solutions saturées CM. Par une nouvelle addition d'eau, on obtient les solutions étendues représentées par les points de la ligne OM. La façon dont se comporte la carnallite en présence de l'eau est importante pour la formation des dépôts de sylvine, car presque tous les dépôts de ce sel sont dûs à cette réaction secondaire.

Un léger artifice permet de tenir compte de la présence du chlorure de sodium dans la représentation graphique de ces phénomènes. Comme les chiffres reproduits l'indiquent, le chlorure de sodium est contenu en quantité tellement prépondérante dans l'eau de mer que lors de l'évaporation celle-ci est saturée de ce sel avant de l'être de n'importe quel autre. Toutes les considérations qui précèdent sur les solutions mixtes de chlorures de potassium et de magnésium n'ont besoin que d'une faible modification puisqu'il suffit de considérer ses sels comme dissous dans une solution saturée de chlorure de sodium au lieu de l'être dans l'eau pure. Le point d'origine des axes de coordonnées représente donc une dissolution qui n'est saturée qu'en chlorure de sodium. Tous les autres points de l'angle droit représentent des solutions saturées en chlorure de sodium et contenant une proportion de chlorure de potassium et de magnésium correspondant à leur position dans cet angle. Au point de vue qualitatif, cette solution se comporte exactement comme la précédente, mais la teneur en autres sels, au moment de la saturation, particulièrement en chlorure de potassium, est plus faible en raison de la présence simultanée du chlorure de sodium.

Les différentes phases de la cristallisation sont représentées par la ligne brisée H-K-G-F-E. La solution obtenue par concentration de l'eau de mer jusqu'à saturation en sel marin possédant la composition 1 000 H^2O, 50 Na^2Cl^2, 1,1 K^2Cl^2, 7,8 $MgCl^2$, 3,8$MgSO^4$, 1,4 $CaSO^4$, on peut ad-

mettre que la solution 1 000 H^2O, 50 Na^2Cl^2, 1,1 K^2Cl^2, 7,8 $MgCl^2$ est, elle aussi, à peu près saturée en chlorure de sodium. Cette solution est figurée par le point J dans la représentation graphique précédente. Par évaporation ultérieure, il se sépare du chlorure de sodium en même temps que la teneur relative des autres sels augmente jusqu'au point K où la solution est simultanément saturée en chlorure de potassium. A partir de ce moment, il y a cristallisation de chlorure de potassium jusqu'en G. Par concentration ultérieure, le chlorure de potassium se redissout avec formation de carnallite ; la carnallite cristallise jusqu'au point F à partir duquel il y a également séparation de chlorure de magnésium. Toutes ces cristallisations sont accompagnées de la cristallisation simultanée de chlorure de sodium. La marche de la cristallisation peut être suivie quantitativement lorsqu'on connaît la concentration des solutions K, G et F ; cette concentration est indiquée sur la figure par les chiffres placés à l'extrémité des flèches, tandis que les chiffres placés dans un petit cercle, au point de rencontre des deux flèches, indiquent le nombre de molécules de chlorure de sodium pour 1 000 molécules d'eau. La teneur des solutions G et F rapportée à 1 000 molécules d'eau est respectivement 2Na^2Cl^2, 5,5 K^2Cl^2, 70,5 $MgCl^2$ et 1 Na^2Cl^2, 0,5 K^2Cl^2, 105 $MgCl^2$. La richesse de la solution K calculée par interpolation entre les solutions G et H est de 10 Na^2Cl^2, 8 K^2Cl^2 et 56 $MgCl^2$ pour 1 000 H^2O. Si l'on désigne ces solutions par les initiales K, G et F, on peut calculer l'enrichissement progressif de la solution J au moyen des équations suivantes :

(1) $100\ J = 86\,200\ H^2O + 4\,862\ Na^2Cl^2 + 13{,}8\ K$

(2) $13{,}8\ K = 2\,700\ H^2O + 11{,}1\ G + 49\ K^2Cl^2 + 116\ Na^2Cl^2$

(3) $11{,}1\ G + 49\ K^2Cl^2 = 992\ H^2O + 9{,}4\ G + 118\ KMgCl^3 . 6\,H^2O + 3{,}4\ Na^2Cl^2$

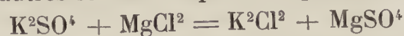
(4) $9{,}4\ G = 3\,418\ H^2O + 5{,}4\ F + 97\ KMgCl^3 . 6\,H^2O + 13{,}4\ Na^2Cl^2$

(5) $5{,}4\ F = 1\,996\ H^2O + 5{,}4\ Na^2Cl^2 + 5{,}4\ KMgCl^3 . 6\,H^2O + 562\ MgCl^2 . 6\,H^2O.$

La première équation montre que le passage de la solution J à la solution K est accompagné de la séparation d'une forte quantité de sel marin. L'équation 2 retrace la transformation de la solution K en la solution G avec mise en liberté du chlorure de potassium. L'équation 3 indique la transformation du chlorure de potassium en carnallite au cours de l'évaporation ultérieure de la solution G ; cette même équation montre que la composition de la solution elle-même n'est nullement modifiée au cours de cette réaction. La nouvelle séparation de carnallite suivant la ligne GF, est représentée par l'équation 4, tandis que l'équation 5 rend compte, de la dessiccation complète de la solution F. Les quantités des divers sels mises successivement en liberté ressortent directement de la lecture des formules. Ces quantités sont en relation avec la quantité de vapeur d'eau formée ; on voit facilement que la première séparation de sel marin est l'opération qui nécessite l'évaporation de la plus grande quantité d'eau, tandis que la transformation du chlorure de potassium en carnallite est l'opération qui nécessite l'évaporation de la plus faible quantité d'eau (équation 3).

Jusqu'ici, nous avons examiné le cas des solutions qui ne renferment que des chlorures de sodium, de potassium et de magnésium. Pour étendre cette étude aux solutions renfermant aussi des sulfates, il est nécessaire de porter les quantités de sulfate de magnésium sur le prolongement de l'axe du chlorure de potassium et les quantités de sulfate de potassium sur le prolongement de l'axe du chlorure de magnésium. Dans les trois nouveaux angles droits obtenus, on peut représenter la façon dont se comportent les solutions formées des deux sels correspondants, en opérant de la même façon que pour les chlorures de potassium et de magnésium. Mais, dans ce cas, on ne peut tenir compte de la présence du chlorure de sodium.

Il est à remarquer que ce procédé graphique ne peut servir à représenter la façon dont se comportent les solutions de trois ou quatre de ces sels. Si l'on veut étendre cette étude à ce cas, on doit prendre trois axes de cordonnées au lieu de deux, c'est-à-dire que l'on doit substituer une figure dans l'espace à une figure située dans un plan. De plus, il faut tenir compte que toutes les solutions que l'on peut obtenir par mélange de quatre sels en proportions quelconques peuvent toujours être obtenues par le mélange de trois sels au maximum. Chacun des quatre sels peut être obtenu à l'aide des trois autres comme l'exprime l'équation



$$K^2SO^4 + MgCl^2 = K^2Cl^2 + MgSO^4$$

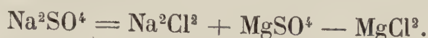
C'est ainsi qu'une solution renfermant 1 000 H^2O, 20 $MgSO^4$, 10 $MgCl^2$, 10 K^2Cl^2 est identique avec une solution renfermant 1 000 H^2O, 20 $MgCl^2$, 10 $MgSO^4$ et 10 K^2SO^4. Pour figurer dans l'espace une solution semblable de trois sels, on doit d'abord rechercher le point qui représente dans le plan la solution possédant la composition donnée par la formule. Pour cela, on porte sur chacun des axes correspondants une longueur représentant le nombre de molécules de chacun des sels. Au point ainsi obtenu, on élève une perpendiculaire au plan, sur laquelle on porte une longueur, égale à la *somme* des molécules. Le nouveau point ainsi déterminé représente nettement la solution désirée. Il est facile de s'en assurer en appliquant ce procédé de représentation gra-

phique à l'exemple ci dessus. En considérant la première formule, on obtient le point cherché dans le plan à l'aide de la ligne brisée OSTP ; en appliquant la deuxième formule, on suit le trajet OQRP. Comme le montre la figure, ces deux façons de faire conduisent au même point P dans les deux cas. Dans ces deux cas, la somme des molécules est 40, le point obtenu dans l'espace est donc aussi le même.

D'autre part, il est facile de démontrer que chaque point de l'espace représente une solution et une seule. En effet, le point de l'espace est situé à une certaine hauteur correspondant à 40 molécules au-dessus du point. Or, la position du point P dans le plan nous indique que la solution qu'il représente contient 10 molécules $MgSO^4$ et 10 molécules $MgCl^2$ pour 1 000 molécules H^2O. Comme la somme des molécules est 40, il reste encore 20 molécules à répartir de telle façon que les projections du point P restent les mêmes. Ce résultat peut être obtenu soit en ajoutant 10 K^2SO^4 et 10 $MgCl^2$, soit encore en ajoutant 10 K^2Cl^2 et 10 $MgSO^4$. Les solutions que l'on obtient ainsi correspondent respectivement aux formules 1 000 H^2O, 20 $MgCl^2$, 10 $MgSO^4$, 10 K^2SO^4 ou 1 000 H^2O, 20 $MgSO^4$, 10 $MgCl^2$, 10 K^2Cl^2 ; ces deux solutions sont identiques comme on l'a vu plus haut.

Chaque point de l'espace correspond donc à une solution parfaitement déterminée et, de même que dans le plan, il existe dans l'espace des points correspondant à des solutions saturées. Ces solutions sont saturées par rapport aux divers sels qui peuvent apparaître lorsqu'on évapore des dissolutions diversement composées. Ces points se réunissent pour former des surfaces de saturation correspondant aux différents sels en question. Toutes les surfaces se rapportent à des solutions simultanément saturées en chlorure de sodium.

La présence du sulfate de sodium introduit une nouvelle complication que l'on peut éliminer à l'aide de l'équation



$$Na^2SO^4 = Na^2Cl^2 + MgSO^4 - MgCl^2.$$

Comme la représentation graphique adoptée ne tient pas compte du chlorure de sodium, le sulfate de soude est à considérer comme la différence entre le sulfate et le chlorure de magnésium et il est à porter sur un axe faisant un angle de 45° avec l'axe $MgSO^4$ et partant du point d'origine O. L'équation précédente exige que le sulfate de sodium ne participe pas à la somme des molécules lorsqu'il s'agit de déterminer la position d'un point dans l'espace.

Lorsqu'on utilise de cette manière les résultats numériques fournis par l'expérience, on obtient un modèle solide géométrique que l'on peut construire soit en fil de fer, soit en bois comme le montre la figure 3. Les figures 4 et 5 reproduisent la projection des résultats obtenus; la figure 5 est une modification de la représentation graphique précédente dans laquelle les lignes de contact sont toutes conservées mais les surfaces sont modifiées et supposées rectangulaires. A côté des sels déjà cités, il en apparaît ici un certain nombre d'autres ; parmi les sels doubles, nous citerons la schönite, la kaïnite et la léonite. Comme dans le cas simple de deux sels, on peut construire un tracé indiquant le sens et la marche de la cristallisation ainsi que les modifications de composition que subit une solution du fait de la cristallisation successive des différents sels. Ces tracés sont figurés dans le tableau 4, on voit qu'ils tendent tous à se rapprocher du point Z, c'est-à-dire de la même dissolution qui constitue les eaux mères finales. Les traits de cristallisation coïncident parfois avec l'arête séparant deux surfaces voisines ; ce fait signifie que l'évaporation fournit simultanément deux sels différents. Il est aussi à remarquer que les angles solides formés par l'intersection de plusieurs surfaces ne comportent jamais plus de trois faces. Ce fait confirme la règle déjà indiquée d'après laquelle une solution ne peut pas être en équilibre avec plus de trois sels. Ces trois sels ne peuvent d'ailleurs pas être choisis arbitrairement ; il est nécessaire que les surfaces qui les représentent aient un point commun. C'est ainsi que la figure 4 montre que le chlorure de potassium, la carnallite et la kiesérite ne peuvent être en état d'équilibre avec une solution.

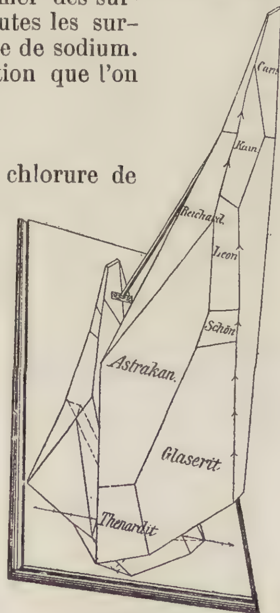


Fig. 3

Comment se comporte la solution 1 000 H^2O, 50 Na^2Cl^2, 1,1 K^2Cl^2, 7,8 $MgCl^2$, 3,8 $MgSO^4$ que l'on obtient en concentrant l'eau de mer jusqu'à ce qu'elle soit saturée en chlorure de sodium, lorsqu'on la soumet à une évaporation ultérieure ? La solution n'étant pas saturée par rapport aux sels de potassium et de magnésium, la cristallisation du chlorure de sodium se continue jusqu'à ce que la saturation soit atteinte par rapport à l'un de ces sels. C'est pour le sulfate de potassium qu'elle est atteinte en premier lieu. La solution qui possède alors la composition indiquée par le point MW (*fig.* 4) laisse déposer du sulfate de magnésium, puis, par évaporation ultérieure, sa composition se modifie suivant le sens indiqué par les flèches, c'est-à-dire que les sels

qui cristallisent successivement sont la kaïnite, puis la carnallite. Lorsque l'on a obtenu les eaux-mères Z, la bischofite se sépare simultanément.

Si l'on suit quantitativement la progession de ces phénomènes, on obtient les régions suivantes : 1° sel gemme ; 2° sulfate de magnésie ; 3° carnallite ; 4° eaux-mères. Les proportions respectives de ces différents sels sont indiquées par le tableau suivant :

	Sel gemme	Sulfate de magnésie	Kaïnite	Carnallite	Bischofite
1	47,7	—	—	—	—
2	2,21	1,05	2,02	—	—
3	0,01	0,35	—	0,10	—
4	0,08	0,38	—	0,18	7,62
Totaux	50,00	1,78	2,22	0,18	7,62
	Na^2Cl^2	3,8 $MgSO^4$	2,2 KCl = 1,1 K^2Cl^2		7,8 $MgCl^2$

L'ordre successif de ces différentes séparations coïncide parfaitement avec celui des différentes couches salines que l'on rencontre à Stassfurt. Cette concordance est encore plus évidente lorsque l'on tient compte de la présence des sels de chaux. Comme en présence de sulfates, la chaux se précipite toujours sous forme de gypse et que ce sel est très peu soluble, sa présence n'influence que très faiblement la solubilité des autres sels. La représentation graphique reste donc à peu près la même lorsque l'on tient compte des sels de chaux et que l'on suppose que tous les sels présents sont dissous dans une liqueur saturée de chlorure de sodium et de sulfate de calcium. Mais ce dernier sel se sépare non seulement sous forme de gypse, mais aussi sous forme de sels doubles. Avec le sulfate de soude, il forme de la glaubérite, $CaNa^2(SO^4)^2$, avec le graphite de potasse, la syngénite $CaK^2(SO^4)^2$ avec les sulfates de magnésie et de potasse, la polyhalite $Ca^2MgK^2(SO^4)^4 . 2H^2O$. La région de ces différents sels de chaux se décompose en plusieurs zones comme le montre la figure 5. Les solutions riches en chlorure de magnésium donnent de l'anhydrite, celles qui sont riches en sulfate de soude, de la glaubérite et enfin, celles qui contiennent beaucoup de sels de potasse, de la syngénite. La zone de séparation de la polyhalite est hachurée sur le dessin.

En ce qui concerne l'eau de mer, sa richesse en sulfate de calcium est telle que l'ordre des séparations successives qui a été indiqué précédemment est modifié comme il suit : sel gemme, anhydrite, polyhalite, kieserite, carnallite, eaux-mères finales. La séparation de la polyhalite retarde considérablement celle de la kaïnite, car la polyhalite contient elle-même du potassium. Comme on le voit, la concordance avec l'ordre des dépôts successifs tels qu'on les trouve à Stassfurt est remarquable.

Il nous reste encore à examiner les différentes circonstances qui peuvent modifier la séparation des sels. Remarquons d'abord que la composition des eaux ayant donné lieu à la formation des sels peut avoir été différente de ce qu'elle est aujourd'hui, en quelques endroits tout au moins.

Le modèle graphique nous renseigne simultanément sur l'ordre de succession des dépôts et sur leur composition. Il est très vraisemblable que les solutions salines qui ont

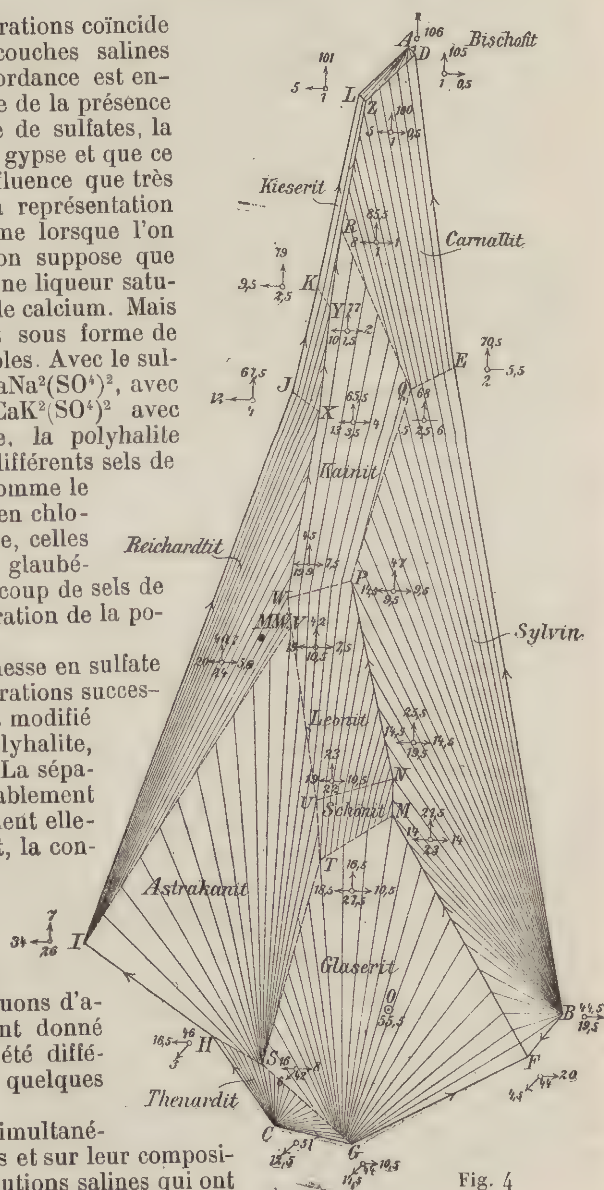


Fig. 4

donné naissance aux dépôts de sels du Hanovre avaient déjà déposé en un autre lieu la plus grande partie de leurs sulfates, car la polyhalite et la kiesérite manquent presque complètement. De plus, il est très invraisemblable que la séparation se soit effectuée à 25°, comme nous l'avons supposé jusqu'ici. Les diagrammes des figures 5, 6 et 7 indiquent l'influence de la température sur la séparation des sels. C'est ainsi que la schönite qui se forme encore à 25° disparaît lorsque l'évaporation se fait à 26°. Si la schönite apparaît dans la nature comme produit primaire, c'est l'indice que le maximum de la température atteinte a été de 26°.

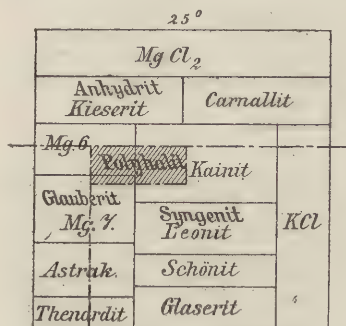


Fig. 5

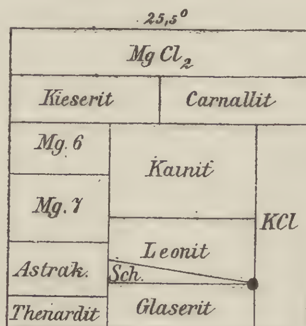


Fig. 6

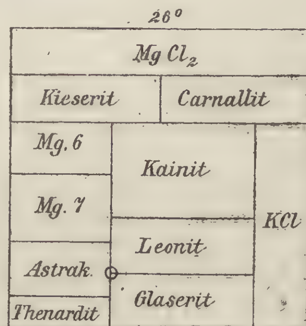


Fig. 7

A la température de 25°,5, on constate un fait très intéressant (*fig.* 6) : c'est qu'il existe une solution qui peut être simultanément en équilibre avec quatre sels, sans compter le chlorure de sodium. D'après la loi des phases, ce cas est toujours limité à une température parfaitement déterminée. Le tableau 8 montre les limites de température entre lesquelles les différents sels sont stables. On voit que la langbéinite, que l'on trouve à Hanovre, ne se forme pas aux températures inférieures à 37°. Ceci montre qu'à l'époque où les dépôts salins se sont effectués, la température moyenne de ce pays était beaucoup plus élevée qu'aujourd'hui.

Faisons encore remarquer que d'autres influences secondaires ont pu jouer un rôle très important dans la formation des dépôts salins. Comme nous l'avons déjà vu, la carnallite fournit, en présence de l'eau, du chlorure de potassium et une liqueur riche en chlorure de magnésium. La formation des dépôts considérables de sylvine (chlorure de potassium) et de sylvinite est très vraisemblablement attribuable à cette action secondaire. La présence d'autres sels est également due à des actions secondaires analogues.

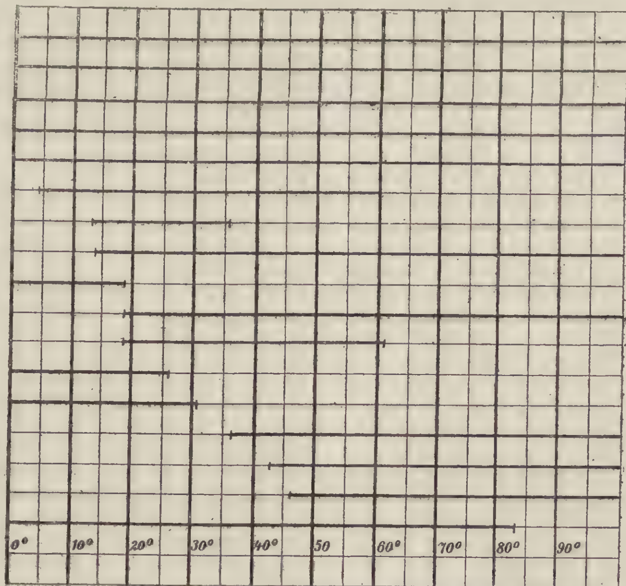


Fig. 8

La présence du sel bigarré (*Hartsalz*) constitué par un mélange de kiesérite, de chlorure de potassium et de sel gemme présente un intérêt particulier. La formation directe de ce sel ne peut s'effectuer qu'à une température supérieure à 73°. La figure 5 montre que les régions de la kieserite et de la sylvine sont séparés à 25° par celle de la kaïnite ; ce n'est qu'au-dessus de 73° qu'elles viennent directement en contact, comme l'expérience l'a montré. Comme il est inadmissible que le dépôt des sels se soit effectué à une température aussi élevée, on doit supposer que la formation du sel bigarré est due à l'action ménagée de l'eau sur un mélange de carnallite et de kiesérite, ce qui a donné le mélange de kiesérite et de sylvine que l'on retrouve aujourd'hui. Une action de l'eau plus prolongée à une température inférieure à 73°, doit aussi donner lieu à la formation de kaïnite et la présence de ce dernier sel s'explique par cette hypothèse. Ces exemples montrent que certaines actions secondaires peuvent jouer un rôle important dans la formation des combinaisons de sels.

Nous ne pouvons nous étendre ici sur les importantes applications que comportent ces recherches, en particulier en ce qui concerne l'industrie des sels de potasse, mais nous devons rendre hommage aux recherches remarquables du Prof. Van't Hoff qui a édifié cette élégante théorie et qui lui a appliqué un procédé graphique très intéressant.

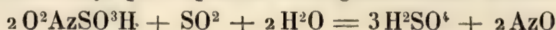
SUR LA THÉORIE DU PROCÉDÉ DES CHAMBRES DE PLOMB (1)

Par le **Dr F. Raschig** (Ludwigshafen-s/Rhin) (2)

(*Suite et fin*) (3)

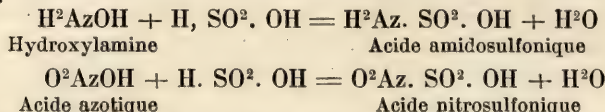
IV. — Réactions s'effectuant dans la tour de Glover.

Dans son travail sur la chimie physique du procédé des chambres de plomb, Trautz (4) pose sept questions jusqu'ici non résolues et la première d'entre elles est la suivante : comment l'acide sulfureux enlève-t-il presque tout l'azote à la solution d'acide nitrosylsulfurique dans la tour de Glover ? Le fait de poser cette question prouve déjà que l'équation brute généralement admise :



$$2\,O^2AzSO^3H + SO^2 + 2\,H^2O = 3\,H^2SO^4 + 2\,AzO$$

ne suffit pas à son besoin d'explications. Il n'est pas douteux que cette réaction ne soit exacte ; Lunge l'a démontrée (5) après que plusieurs auteurs l'eurent affirmé. Dans la tour de Glover, il se forme, à côté de grandes quantités d'oxyde azotique, d'importantes quantités d'oxyde azoteux et même d'azote. On sait aussi que l'azote qui ne parvient pas au Glover sous forme d'acide nitrosulfonique (l'acide azotique nécessaire pour compenser les pertes d'azote est ajouté tout entier en ce point) est très rapidement amené à cet état par l'acide sulfureux toujours présent. Ceci concorde parfaitement bien avec ce que nous savons des réactions de l'acide sulfureux sur les dérivés de l'azote contenant un hydroxyle fixé à l'azote. A titre d'exemple, comparons les réactions de l'acide sulfureux sur l'hydroxylamine et sur l'acide azotique :



$$H^2AzOH + H,\,SO^2.\,OH = H^2Az.\,SO^2.\,OH + H^2O$$

Hydroxylamine — Acide amidosulfonique

$$O^2AzOH + H.\,SO^2.\,OH = O^2Az.\,SO^2.\,OH + H^2O$$

Acide azotique — Acide nitrosulfonique

Nous voyons que le parallélisme est parfait, ce qui est — ceci soit dit en passant — une raison de plus pour laquelle je formule les cristaux des chambres de plomb comme un acide nitrosulfonique et non comme un acide nitrosylsulfurique.

Dans la tour de Glover, l'acide sulfureux agit donc en présence d'une petite quantité d'eau sur l'acide nitrosulfonique. Il est établi que les produits finaux de la réaction sont de l'oxyde azotique et de l'acide sulfurique ; mais n'existerait-il pas ici encore un corps intermédiaire nous permettant de saisir de plus près le mécanisme de la réaction ? Ce corps intermédiaire ne pourrait-il être obtenu en faisant réagir l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfurique en dehors de la tour de Glover ?

Ces expériences ont été déjà faites par un grand nombre d'expérimentateurs et tous s'accordent à dire qu'il se forme dans ces conditions une substance colorée en bleu ou en violet qui est extrêmement instable et qui ne se conserve quelque temps que dans l'acide sulfurique concentré. Sabatier (6) a montré que cette substance bleue est de nature acide, car elle fournit avec certains métaux des combinaisons de coloration encore plus intense ; cette coloration est rouge avec les sels ferreux, bleu violet foncé avec les sels de cuivre. L'apparition de cette coloration bleue est liée à une certaine concentration de l'acide qui doit varier elle-même suivant la température. Elle n'apparaît pas, ou seulement au bout d'un temps très long, lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'acide sulfurique nitreux très concentré. Elle se montre aussitôt lorsque cet acide est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Bien qu'elle ne soit pas très belle dans ces conditions, elle est si stable qu'elle ne disparaît pas par l'ébullition de cet acide. Si l'on choisit de l'acide nitreux un peu plus étendu, la coloration apparaît déjà à température peu élevée mais elle disparaît quand on continue à chauffer. La coloration se manifeste déjà à la température ordinaire quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans un acide nitreux renfermant environ 70 $^0/_0$ de H^2SO^4 mais elle est alors si instable qu'elle disparaît par simple agitation, même en récipient fermé. La minime différence de température existant entre le milieu et les parois du récipient semble ici suffisante pour amener la décomposition. Si l'on abandonne un liquide ainsi décoloré renfermant encore des produits nitreux et de l'acide sulfureux, la coloration bleue apparaît de nouveau au bout de quelque temps pour disparaître encore par agitation et ainsi de suite jusqu'à épuisement des produits nitreux ou de l'acide sulfureux.

La formation de cette substance bleue peut se démontrer à l'aide d'une expérience de cours très simple. On introduit 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans un ballon d'un litre à large col, puis on ajoute 10 grammes de nitrite de sodium pulvérisé tout en agitant ; le nitrite se dissout rapidement en formant de l'acide nitrosulfonique. Sans attendre que la dissolution soit absolument complète, on ajoute encore 10 grammes de sulfite de sodium en cristaux gros comme des pois tout en continuant à agiter. Le sulfite se dissout peu à peu, son eau de cristallisation produit une certaine dilution et un échauffement et, si l'on a exactement trouvé les proportions, le liquide se colore d'abord en jaune intense et puis rapidement en bleu magnifique. Si la coloration n'apparaît pas assez vite, on

(1) Pour les deux premières parties, voyez *Moniteur Scientifique*, **1905**, p. 161 et 436. Conférence faite le 27 mai 1905, à Heildelberg devant l'Association des chimistes allemands (Groupe du Haut-Rhin) et la Société chimique d'Heildelberg.

(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 1281. — (3) Voir *Moniteur Scientifique*, février **1906**, p. 91.

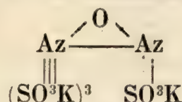
(4) *Z. physik. Chem.*, XLVII, p. 543. — (5) *Berl. Ber.*, X, p. 1432. — (6) *Compt. rendus*, CXXII, p. 1479.

ajoute encore 10 centimètres cubes d'eau froide; elle se manifeste alors infailliblement. On obtient une coloration encore plus intense et tirant sur le violet lorsqu'on ajoute au liquide bleu quelques centimètres cubes d'une solution saturée à froid de sulfate de cuivre ; on obtient alors le sel de cuivre déjà signalé par Sabatier.

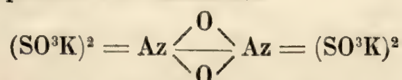
La substance bleue ne se forme pas seulement par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique ; d'autres réducteurs sont également capables de la produire. Le même phénomène a été observé par Lunge (1) et peut-être contrôlé par tous ceux qui se servent de son nitromètre : l'acide nitrosulfonique, dissous dans l'acide sulfurique concentré, fournit une coloration bleue fugitive lorsqu'on agite celui-ci avec du mercure. Sabatier a provoqué la même coloration à l'aide de tous les réducteurs possibles, fer, argent, étain, aluminium, sulfures, phosphures et arséniures métalliques, chlorure stanneux, etc. Le corps qui fournit les meilleurs résultats est l'oxydule de cuivre, car il se forme alors le sel de cuivre fortement coloré et un peu plus stable.

Cette coloration bleue est-elle due à un terme intermédiaire entre l'acide nitrosulfonique et l'oxyde azotique ? ou provient-elle d'une réaction accessoire qui n'a rien à faire avec la formation de AzO ? Tous ceux qui se sont occupés de cette réaction se sont posé cette même question. Lunge semble enclin à admettre la première hypothèse, car il croit que la coloration bleue doit être attribuée à un oxyde d'azote intermédiaire entre AzO et Az^2O^3. Trautz (2) émet nettement l'opinion que cette substance bleue est un produit intermédiaire de la réduction de l'acide nitrosulfonique en oxyde azotique. Il s'appuie pour cela sur une observation qu'il a faite en préparant l'oxyde azotique par l'action de l'acide nitrosulfonique sur du mercure suivant la méthode de Enrich (3). Il a remarqué qu'au commencement de l'agitation, il ne se dégage pas trace d'oxyde azotique mais que le liquide se colore en bleu. C'est cette liqueur bleue qui fournit le dégagement de AzO, *même lorsqu'elle a été séparée du mercure*. Elle devient alors incolore et ne renferme plus que de l'acide sulfurique, du sulfate de mercure et de l'acide nitrosulfonique. Trautz s'appuie en outre, pour considérer la substance bleue comme un produit intermédiaire, sur l'opinion de Sabatier qui pense qu'elle possède la composition et la constitution d'un acide nitrosodisulfonique $OAz = (SO^3H)^2$. C'est à dessein que je dis *opinion* car, à ce qu'il semble, personne n'a jamais essayé de préparer ce corps à l'état pur et de l'analyser, ce qui n'a rien de surprenant, étant donné son instabilité. Sabatier a fait remarquer que la couleur bleue de cette substance est identique à celle du sulfazinate de potassium décrit par Frémy en 1844. Ce sel est jaune à l'état solide, mais il fournit des solutions aqueuses bleues ; on peut donc supposer avec Sabatier que notre acide bleu est la même substance que celle qui communique aux solutions du sel de potassium de Frémy leur couleur bleue et pour lequel on a établi la formule empirique $H^2AzS^2O^7$; d'après une hypothèse de Hantzsch et Semple (4), sa constitution serait celle d'un acide nitrososulfonique $OAz(SO^3H)^2$.

Mais cette façon de voir de Hantzsch et Semple n'est nullement partagée par tout le monde ; les opinions sur la constitution du sulfazinate de potassium de Frémy ont considérablement varié. Claus (5), qui est le premier qui ait formulé un avis sur sa constitution, attribue à ce sel la formule

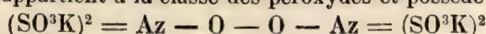


J'ai pu démontrer ultérieurement (6) qu'elle est inexacte, car ce produit peut être obtenu par simple oxydation au moyen du bioxyde de plomb de l'hydroxylaminodisulfonate de potassium qui possède incontestablement la formule $HOAz\ (SO^3K)^2$. Comme le résidu $O = Az = (SO^3K)^2$ eût supposé la présence d'un atome d'azote tétravalent et que cette opinion eût été un peu hardie pour l'époque (1887) j'ai doublé cette formule et suis parvenu à la constitution



Quelques années plus tard Hantzsch et Semple n'ont pas craint de formuler le sel, tel qu'il existe tout au moins dans sa solution bleue sous la forme la plus simple $O = Az = (SO^3K)^2$, c'est-à-dire comme un acide nitrososulfonique renfermant un atome d'azote tétravalent au même titre que le peroxyde d'azote $O = Az = O$.

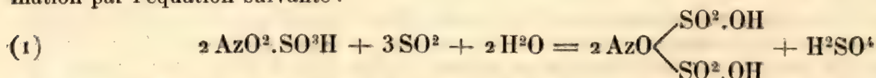
Pour le corps solide, coloré en jaune, ils admettent la formule doublée et le mettent en parallèle avec Az^2O^4. Sabatier se range à leur avis. Par contre, Tauremasa Haga (7), qui a acquis une grande expérience de cette classe de corps au cours de sa longue collaboration avec Divers, pense avoir démontré que cette substance appartient à la classe des peroxydes et possède la constitution


$$(SO^3K)^2 = Az - O - O - Az = (SO^3K)^2$$

Il la dénomme par suite peroxylaminosulfate de potassium. Mais toutes ces spéculations ont pris terme, car les professeurs Bredig et M. Köbner (8) de l'université d'Heidelberg sont parvenus à déterminer la conductibilité de la substance, malgré son instabilité. D'après la loi d'Ostwald, cette substance est monomoléculaire et possède la formule $AzS^2O^7K^2$. Sa formule de constitution ne peut donc être que celle qui a été proposée par Hantzsch et Semple $O = Az = (SO^3K)^2$; le corps est donc effectivement du nitrosodisulfonate de potassium et un dérivé de l'azote tétravalent.

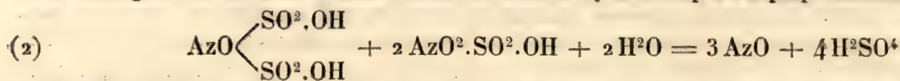
(1) *Dingl. polyt. Journal*, CCXXXIII, p. 155.
(2) *Z. physik. Chem.*, XLVII, p. 601. — (3) *Wiener Monatshefte*, XIII, p. 74.
(4) *Berl. Ber.*, XXVIII, p. 2744. — (5) *Liebigs Ann*., CLVIII, p. 205.
(6) *Liebigs Ann.*, CCXLI, p. 222. — (7) *Journ. Chem. Soc.*, **1904**, 85, 89, 93.
(8) Observation non publiée.

Mais le liquide bleu obtenu en traitant l'acide nitrosulfonique par un réducteur en solution fortement sulfurique est-il véritablement l'*acide* nitrososulfonique comme le pense Sabatier ? à la vérité, personne n'en a douté jusqu'ici. Trautz a pris cette hypothèse pour base et cru pouvoir expliquer sa formation par l'équation suivante :



$$(1)\qquad 2\,AzO^2.SO^3H + 3\,SO^2 + 2\,H^2O = 2\,AzO\begin{cases}SO^2.OH\\ SO^2.OH\end{cases} + H^2SO^4$$

La décomposition de la substance avec formation d'oxyde azotique s'expliquerait comme il suit :



$$(2)\qquad AzO\begin{cases}SO^2.OH\\ SO^2.OH\end{cases} + 2\,AzO^2.SO^2.OH + 2\,H^2O = 3\,AzO + 4\,H^2SO^4$$

Les réactions s'effectuant dans la tour de Glover seraient donc décomposées en deux phases avec production de la substance bleue comme produit intermédiaire. Mais Haga qui connaît particulièrement bien ces combinaisons a émis un léger doute sur l'exactitude du raisonnement par analogie de Sabatier. Il fait d'abord remarquer que les colorations des deux substances ne sont pas absolument identiques. Ceci est évidemment sans importance, car il n'y a rien d'étonnant à ce que l'acide libre ait un aspect un peu différent de celui de son sel de potasse. En outre, Haga signale des différences chimiques qui sont effectivement surprenantes. Le nitrosodisulfonate de potassium se forme par l'action du peroxyde de plomb. il n'est donc pas attaqué par ce corps tandis que l'acide sulfurique coloré en bleue est instantanément décoloré par PbO^2. Inversement, le liquide acide est insensible à l'action de l'acide sulfureux tandis que le sel de potassium est immédiatement détruit. Finalement, tous les essais tentés pour préparer l'acide libre en partant de la liqueur bleue du sel de potassium ou le sel en partant de l'acide bleu ont complètement échoué. Les substances se décomposent instantanément au cours de ces essais, avec disparition de la couleur bleue, même lorsqu'on opère dans un mélange réfrigérant.

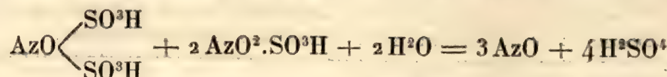
Telles sont les objections de Haga. Mais très peu de temps après, Divers (²), revenant sur ce sujet, fait remarquer que les différences signalées par Haga ne sont pas plus grandes que celles qui existent entre une solution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique concentré et une solution aqueuse d'azotite de sodium. Que l'on dilue la première ou que l'on acidule la seconde, on obtient toujours les produits de *décomposition* de l'acide azoteux lequel n'est pas stable dans l'état intermédiaire et qui ne peut exister qu'à l'état de sel ou sous forme de dissolution dans l'acide sulfurique concentré. De même, les solutions de nitrite de potassium sont insensibles à l'action des oxydants (permanganate par exemple) tandis que la solution sulfurique d'acide azoteux est rapidement oxydée. Il n'existe donc aucune raison pour douter de l'exactitude de l'hypothèse de Sabatier.

Nous nous trouvons en présence d'une divergence d'opinions et la vérité ne peut être connue qu'en parvenant à analyser l'acide sulfurique bleu. Nous avons donc entrepris les essais les plus divers pour obtenir la substance bleue à l'état de pureté, c'est-à dire exempte d'acide sulfureux et d'acide nitrosulfurique, simplement dissoute dans l'acide sulfurique concentré. Ces essais sont restés sans succès. L'acide bleu se décompose aussi facilement qu'il se forme vite et tous les essais tentés pour en préparer une solution un peu concentrée ont échoué.

Longtemps avant que tout l'acide nitrosulfonique soit réduit, la majeure partie de son produit de réduction est décomposé. Par contre, après de nombreux efforts, nous sommes parvenus à obtenir le sel de cuivre de l'acide bleu exempt de corps étrangers, à part l'acide sulfurique et en solution assez concentrée pour pouvoir l'analyser. Cette préparation est basée sur les observations suivantes.

Sabatier a déjà trouvé que l'oxyde cuivreux se dissout dans une solution sulfurique d'acide nitrosulfurique en donnant un liquide bleu ; il a même basé sur la sensibilité de la réaction une méthode pour déceler la présence de l'acide azoteux. Il indique aussi que l'on peut obtenir la même réaction en employant le cuivre réduit par l'hydrogène. J'ajouterai que le cuivre en feuilles se dissout dans l'acide sulfurique nitreux par simple agitation avec une coloration bleue ; si l'on emploie du cuivre mince offrant une grande surface d'action, la réaction est assez rapide pour constituer une expérience de cours. Dans ces essais, le cuivre se dissout d'abord très régulièrement sans aucun dégagement gazeux ; au bout de peu de temps il se couvre de bulles d'oxyde azotique pur. On a donc cherché à obtenir une indication sur la composition de la substance bleue en faisant agir un poids connu de cuivre sur un volume déterminé d'acide sulfurique nitreux déjà analysé. La réaction était facilitée en opérant à l'aide d'un appareil à secousses et on mesurait le volume d'oxyde azotique formé. Mais ce procédé n'a pas fourni de résultats satisfaisants ; la réaction est très rapide au début et s'effectue sans dégagement gazeux ; elle se ralentit ensuite et fournit AzO provenant visiblement de la décomposition de l'acide bleu.

Ces essais nous ont permis d'établir avec certitude qu'il n'y a jamais formation d'acide sulfureux pendant toute la durée de la réaction. La formule $OAz\,(SO^3H)^2$ devient par suite bien invraisemblable. Car si l'on admet avec Trautz que la décomposition de l'acide nitrodisulfonique s'effectue grâce à l'acide nitrosulfonique, suivant la réaction 2, et qu'il ne se forme que de l'oxyde azotique et de l'acide sulfurique :



$$AzO\begin{cases}SO^3H\\ SO^3H\end{cases} + 2\,AzO^2.SO^3H + 2\,H^2O = 3\,AzO + 4\,H^2SO^4$$

on doit s'attendre à arriver, lors du traitement de l'acide nitrosulfonique par le cuivre, à un point

(1) *Journ. Chem. Soc*, **1904**, 85, p. 108.

où l'acide nitré n'est plus en quantité suffisante pour satisfaire à cette équation. A partir de ce moment, la substance doit se décomposer seule ; cette décomposition peut se faire en donnant soit de l'oxyde azotique, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux :



$$AzO : (SO^3H)^2 = AzO + H^2SO^4 + SO^2$$

soit encore en donnant de l'azote et de l'acide sulfurique :



$$AzO : (SO^3H)^2 + H^2O = Az + 2\,H^2SO^4$$

Mais aucune de ces réactions ne s'effectue ; le gaz dégagé est de l'oxyde azotique pur et il ne se forme pas d'acide sulfureux. Il semble donc que l'acide bleu se décompose entièrement en acide sulfurique et oxyde azotique, ce qui n'est pas compatible avec la formule $AzO : (SO^3H)^2$.

Le cuivre ne permet donc pas une transformation facile de l'acide nitrosulfonique en acide bleu. Cette transformation s'effectue peut-être pendant les premières minutes de contact, car pendant ce temps on ne peut déceler aucun dégagement d'oxyde azotique. Mais la perte de poids subie par le cuivre pendant ces quelques minutes est si faible qu'on peut être certain que la quantité d'acide nitrosulfurique réduit est très faible. Si l'on prolonge l'agitation pendant plus longtemps, il se forme une plus grande quantité d'acide bleu, mais il se décompose au fur et à mesure avec dégagement d'oxyde azotique, si bien que la richesse du liquide en produit réduit n'augmente pas.

Après 12 heures d'agitation la totalité de l'acide nitrosulfonique a disparu, ainsi que la coloration bleue et tout l'azote se trouve sous forme de AzO. Le résultat est exactement identique à celui que l'on obtient au bout de quelques minutes par agitation avec du mercure dans le nitromètre de Lunge.

Pour étudier les propriétés chimiques de l'acide bleu, il convient donc d'agiter pendant 15 minutes une solution normale d'acide nitrosulfonique (69 grammes d'azotite de sodium dissous dans l'acide sulfurique et amenés à 1 litre) avec du cuivre en feuilles très minces. Les solutions obtenues sont colorées en bleu foncé ; elles se décolorent immédiatement lorsqu'on les étend d'eau en dégageant de l'oxyde azotique. Par suite, on ne peut faire agir sur elles que des substances solubles dans l'acide sulfurique concentré. Parmi ces substances, les oxydants furent essayés en première ligne ; ils décolorent l'acide bleu très rapidement et sans dégagement gazeux, ce qui permet d'effectuer un titrage par ce moyen. Si l'on ajoute goutte à goutte une solution décinormale de permanganate dans l'acide sulfurique concentré à 20 centimètres cubes d'une liqueur bleue préparée comme il vient d'être dit, on la voit pâlir à vue d'œil et l'on peut déterminer à une goutte près le volume de permanganate nécessaire pour la décoloration. Quelques gouttes de plus produisent une coloration violette. En général, on emploi 14 à 20 centimètre cubes de permanganate N/10.

Que se forme-t-il dans cette oxydation ? De l'acide azotique ? Sûrement non, car l'expérience montra que l'acide azoteux, dissous dans l'acide sulfurique concentré, n'est nullement attaqué par le permanganate. En solution sulfurique concentrée l'oxydation par $KMnO^4$ s'arrête à l'acide azoteux, c'est-à-dire à l'acide nitrosulfonique. Le titrage a donc pour effet d'oxyder à l'état d'acide nitrosulfonique l'acide bleu obtenu par réduction de cet acide au moyen du cuivre.

On parvient à la même conclusion en titrant l'acide bleu par une solution décinormale d'acide azotique dans l'acide sulfurique concentré ; solution qui produit la décoloration avec une égale rapidité. Mais on trouve toujours que la quantité d'acide azotique nécessaire est exactement la moitié de celle de permanganate, soit 7 à 10 centimètres cubes en moyenne. Ceci éclaire tout de suite la question, car 1 litre de permanganate décinormal cède 1/20ᵉ d'atome d'oxygène, tandis que le même volume d'acide azotique décinormal fournit deux fois plus, soit 1/10 d'atome, lorsque le mélange $HAzO^3 + H^2SO^4$ est réduit à l'état d'acide nitrosulfonique. On peut donc conclure de ces expériences que le traitement de l'acide bleu par l'acide azotique a pour effet de l'oxyder à l'état d'acide nitrosulfonique, en même temps que l'acide azotique est réduit à ce même état. Ce point est très important, car il permet de titrer l'acide bleu par oxydation, dans des conditions où l'emploi du permanganate n'est pas possible comme nous allons le voir.

Si l'on pouvait savoir la quantité d'acide nitrosulfonique réduit par l'action du cuivre pendant 15 minutes, ce titrage suffirait pour connaître à quel degré d'oxydation de l'azote correspond l'acide bleu. Malheureusement, le dosage de la quantité d'acide nitrosulfonique réduit, ne peut s'effectuer.

Le dosage du cuivre ne peut fournir ce renseignement, car on trouve toujours beaucoup plus de cuivre en dissolution qu'il ne devrait y en avoir ; au bout d'un quart d'heure, une grande partie du sel de cuivre bleu s'est déjà transformée en oxyde azotique et sulfate de cuivre. On peut encore songer à prolonger l'action du cuivre jusqu'à ce que tout l'acide nitrosulfonique soit détruit et à déduire la quantité d'acide bleu décomposée, et par suite ce qui reste, du volume d'oxyde azotique recueilli. En effet, par une agitation prolongée, la quantité d'acide bleu diminue continuellement ; au bout d'un quart d'heure, 20 centimètres cubes de solution exigeaient 8 centimètres cubes d'acide azotique décinormal, au bout d'une heure 6 centimètres cubes et une heure après 4 centimètres cubes seulement, bien que, d'après la quantité d'oxyde azotique recueillie, la solution renfermât encore de l'acide nitrosulfonique. Nous avons par suite essayé de détruire ce restant d'acide nitrosulfonique par agitation avec du mercure pour pouvoir ensuite effectuer le dosage de l'azote dans l'acide bleu résiduel. La méthode du nitromètre de Lunge apprend, en effet, que quelques minutes d'agitation avec le mercure suffisent à décomposer complètement l'acide nitrosulfonique en oxyde azotique et acide sulfurique.

Mais cette expérience faite au moyen du nitromètre nous montra qu'il n'y a pas trace d'oxyde azotique mis en liberté dans ces conditions. Une nouvelle addition d'un peu d'acide nitrosulfonique ne fournit pas davantage d'oxyde azotique par agitation avec le mercure. Nous avons pu nous assurer, en étudiant de près ce phénomène remarquable, que la richesse de la solution en cuivre empêche la décomposition de l'acide nitrosulfonique en AzO et H^2SO^4 par agitation avec du mercure. C'est ainsi qu'une solution pure d'acide nitrosulfonique dans l'acide sulfurique concentré, additionnée d'une quan-

tité suffisante de sulfate de cuivre dissous dans le même acide (10 centimètres cubes de solution aqueuse saturée de SO^4Cu mélangés avec 200 centimètres cubes H^2SO^4) ne fournit pas trace d'oxyde azotique par l'action du mercure [1]. Mais elle se colore en bleu intense, ce qui prouve que l'acide nitrosulfurique est quantitativement réduit en donnant le sel de cuivre de notre acide bleu. L'emploi du mercure permet donc d'atteindre en quelques minutes le résultat que l'on ne peut obtenir en plusieurs heures avec le cuivre ; et il est *quantitativement* atteint car, pendant ce court espace de temps, la décomposition de l'acide bleu est extrêmement faible. On peut aussi dire inversement : le produit intermédiaire bleu qui apparaît passagèrement lorsqu'on agite de l'acide nitrosulfonique avec du mercure et qui permet la formation de l'oxyde azotique peut être obtenu sous une forme relativement stable en présence du cuivre.

Cette circonstance nous fournit le moyen d'analyser ce corps inconnu. Du moment qu'on peut le préparer quantitativement à partir de l'acide nitrosulfonique, on sait exactement combien d'azote et de soufre se trouvent dans un volume donné sous forme d'acide bleu ; la méthode d'oxydation déjà décrite permet en outre de savoir la quantité d'oxygène qu'il faut lui ajouter pour le transformer de nouveau en acide nitrosulfonique et par suite la quantité d'hydrogène qu'il faut fixer sur ce dernier pour obtenir l'acide bleu.

A la vérité, il était nécessaire d'élucider plusieurs questions préliminaires avant de pouvoir effectuer l'analyse dans de bonnes conditions. La première de celles ci est la suivante : Quelle est la quantité de cuivre nécessaire pour éviter complètement la mise en liberté d'oxyde azotique lors de l'action du mercure sur l'acide nitrosulfonique ? Des essais comparatifs effectués au moyen du nitromètre apprirent tout d'abord que la quantité de cuivre n'est pas en rapport moléculaire simple avec celle d'acide nitrosulfonique employé, mais qu'elle dépend de la concentration de l'acide sulfurique. Plus il est dilué et plus il faut ajouter de cuivre à la solution pour empêcher la formation d'oxyde azotique. Mais en prenant de l'acide très concentré (95 °/₀ H^2SO^4) on constate qu'il existe un rapport simple ; une molécule AzO^2SO^3H exige exactement 1 atome de cuivre. Ce rapport fut donc pris pour base dans les expériences ultérieures. Mais il survient alors une nouvelle difficulté : le sulfate de cuivre est pour ainsi dire insoluble dans l'acide sulfurique très concentré. Cependant, en mélangeant *rapidement* une très petite quantité de solution de SO^4Cu avec beaucoup d'acide sulfurique, il se forme un état de sursaturation qui permet de préparer une liqueur 1/20 normale de cuivre stable pendant quelque temps. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de préparer une solution plus concentrée, car la richesse de la solution est aussi limitée par la stabilité de l'acide nitrosulfonique. Cette concentration est d'ailleurs suffisante pour obtenir des résultats très nets, si l'on opère sur une quantité assez grande de substance.

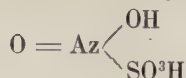
Une autre difficulté réside en ce que les solutions obtenues au moyen du mercure ne peuvent être titrées par le permanganate en solution sulfurique. Elles contiennent en effet de grandes quantités de sulfate mercureux qui est également oxydé dans ces conditions et, par suite, on obtient des résultats beaucoup trop forts. L'oxydation par l'acide azotique trouve ici sa place, car nous nous sommes assurés que cet oxydant n'agit pas sur le sulfate mercureux dissous dans H^2SO^4 aussi longtemps qu'il reste une trace d'acide bleu non oxydé. On n'a pas recherché s'il agit ultérieurement mais ceci est sans importance car le titrage est toujours terminée dès que la décoloration est obtenue.

Nous avons reconnu que la préparation des liqueurs d'acide nitrosulfonique pouvait être simplifiée et rendue plus exacte en partant de l'acide azotique au lieu de prendre l'acide azoteux ou les nitrites difficiles à doser comme point de départ. On commence par préparer une dissolution renfermant exactement un dixième de molécule $HAzO^3$ par litre dans l'acide sulfurique de densité 1,84. Cette solution agitée avec du mercure est d'abord réduite à l'état d'acide nitrosulfonique puis ensuite à l'état d'acide bleu.

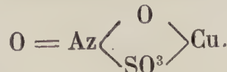
La marche de l'analyse est donc la suivante : on mélange 100 centimètres cubes de la liqueur sulfurique dixième normale d'acide azotique avec 10 centimètres cubes d'une solution normale de sulfate de cuivre (1 molécule dans 1 litre d'eau), puis on amène à 200 centimètres cubes par addition d'acide sulfurique concentré. Cette liqueur est rapidement refroidie à 0° et, aussitôt après, agitée pendant quelques minutes avec un excès de mercure. Elle se colore en bleu foncé, sans dégager la moindre trace de gaz. On en prélève 50 centimètres cubes, au moyen d'une pipette que l'on titre jusqu'à décoloration avec une solution N/10 d'acide azotique dans l'acide sulfurique.

On trouve ainsi qu'il en faut 12,5 c. c. ; la composition de l'acide bleu se trouve ainsi rigoureusement établie ; 20 000 centimètres cubes = 1 molécule de cet acide auraient exigé 5000 centimètres cubes = 1/2 molécule $HAzO^3$ pour leur oxydation. Cette quantité correspond, comme nous l'avons vu, à un demi atome d'oxygène. Un atome d'oxygène peut donc oxyder 2 molécules d'acide bleu à l'état d'acide nitrosulfonique. C'est-à-dire que l'acide bleu dérive de ce dernier acide, par addition d'un atome d'hydrogène. Il a donc pour formule : $HAzO^2SO^3H$.

La question de sa constitution est très facile à résoudre. C'est un acide bibasique, puisque 1 molécule $HAzO^2SO^3H$ exige un atome de cuivre pour donner le sel bleu relativement stable. Il est donc facile d'admettre que l'hydrogène fixe est relié à l'atome d'oxygène. La constitution est alors :



et le sel de cuivre



Nous voyons tout de suite que la couleur bleue de l'acide trouve son analogue dans le nitrosodisulfonate de potassium de Fremy $O = Az = (SO^3K)^2$; les deux corps sont des dérivés de l'azote tétravalent. Et nous voyons aussi que l'acide bleu renferme les éléments de l'oxyde azotique et de l'acide

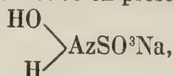
(1) Il résulte de là qu'on ne doit jamais analyser de liquide renfermant du cuivre au moyen du nitromètre ; car l'oxyde azotique reste tout entier en solution dans H^2SO^4 et trahit sa présence par une coloration bleu foncé. Il en est de même des solutions renfermant du fer ; celles-ci se colorent en rouge.

sulfurique combinés l'un à l'autre. Il n'y a donc rien de surprenant à ce qu'il se décompose facilement en ces deux corps.

L'acide HO. AzO. SO^3H étant un terme moyen entre l'acide nitrososulfonique AzO.SO^3H et l'acide nitrosulfonique OAzO.SO^3H, je lui donnerai le nom d'acide nitrosisulfonique. Pour établir en toute certitude qu'il contient le groupe sulfonique réellement fixé à l'azote, on a essayé de le préparer en partant d'un dérivé sulfoné dont la constitution n'est pas douteuse.

L'acide hydroxylaminomonosulfonique HO. AzH. SO^3H est particulièrement indiqué; nous voyons qu'il suffit de remplacer l'hydrogène du groupe amide par de l'oxygène, en opérant toujours en solution fortement sulfurique, pour obtenir l'acide nitrosisulfonique. Or, l'acide de Caro est un oxydant qui s'attaque de préférence à l'atome d'hydrogène fixé à l'azote; il transforme même l'aniline en nitrosobenzène et nitrobenzène. Une circonstance heureuse veut que l'acide de Caro se prépare précisément par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le persulfate de potassium ; il convient donc doublement pour le but que nous nous proposons.

Effectivement, l'hydroxylamine monosulfonée, oxydée par l'acide de Caro en solution fortement sulfurique et en présence de sels de cuivre, fournit une coloration violette, intense, caractéristique de l'acide nitrosisulfonique. Mais comme le réactif de Caro oxyde à son tour l'acide nitrosisulfonique en acide nitrosulfonique, la coloration violette ne subsiste que quelques instants. L'expérience est facile à faire ; elle réussit le mieux avec le sel de sodium de l'acide hydroxylamine monosulfonique. Ce sel n'a pas été obtenu jusqu'ici à l'état solide ; Divers l'a décrit comme étant un sirop épais. Ayant abandonné pendant plusieurs mois quelques litres de ce liquide épais, j'ai pu obtenir des cristaux brillants agglomérés, qu'il a été facile de débarrasser de leur eau mère par dessiccation, sur une plaque d'argile poreuse. L'analyse indique alors que l'on se trouve en présence du sel de sodium anhydre :



ce sel est extrêmement soluble dans l'eau.

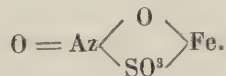
Dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on introduit 27 grammes de persulfate de potassium, on remplit jusqu'au trait et on laisse reposer pendant une heure en agitant de temps à autre. On obtient ainsi une liqueur binormale d'acide de Caro. Dans un autre vase, on mélange 10 centimètres cubes de liqueur normale de sulfate de cuivre avec 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on refroidit bien le mélange, puis on lui ajoute, en agitant continuellement, 1,35 gr. d'hydroxylamine monosulfonate de sodium dissous dans 2 centimètres cubes d'eau. Ce liquide étant de nouveau bien refroidi, on y introduit, par portions de 10 à 20 centimètres cubes, une solution de 20 centimètres cubes d'acide de Caro binormal dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré Deux à cinq secondes après l'addition de l'oxydant, il apparaît une forte coloration violette, qui disparaît de nouveau au bout de quelques instants. Finalement, on peut facilement déceler que le liquide renferme bien de l'acide nitrosulfonique, car la coloration violette reparaît par agitation avec du mercure et reste permanente cette fois.

Cette expérience ne démontre pas seulement la constitution de l'acide nitrosisulfonique, mais aussi celle de l'acide nitrosulfonique ; les deux acides contiennent le groupe sulfonique fixé sur l'atome d'azote. La seule objection que l'on pourrait faire à cette démonstration, c'est de faire remarquer que l'hydroxylamine sulfonée s'est décomposée pendant l'expérience en hydroxylamine et acide sulfurique et que la première a été oxydée à l'état d'oxyde azotique, lequel se dissout avec une coloration violette dans l'acide sulfurique renfermant du cuivre. Effectivement, l'acide hydroxylamine sulfonique possède une grande tendance à se scinder en ses constituants mais, si cette objection était fondée, on devrait pouvoir obtenir le même résultat avec l'hydroxylamine. Or, il n'en est pas ainsi ; le dérivé sulfoné de l'hydroxylamine seul peut être oxydé en acide nitrosisulfonique par l'acide de Caro.

Du moment que l'on voit que l'acide nitrosisulfonique se décompose facilement en acide sulfurique et oxyde azotique, il est tout naturel de songer à chercher à l'obtenir, en partant de ces corps. On y parvient facilement ; nous avons déjà vu, dans le chapitre précédent, que l'oxyde azotique se dissout en petite quantité dans l'acide sulfurique, et que cette solution possède la propriété de se colorer en violet par le sulfate de cuivre. Il se forme donc de l'acide nitrosisulfonique dans ces conditions. Mais étant donné son instabilité, il n'y a pas lieu de s'étonner qu'il ne se forme qu'en très petite quantité. Si l'on veut en obtenir davantage par ce moyen, on doit avoir recours au même artifice que tout à l'heure, pour augmenter sa stabilité ; on doit se servir d'un liquide renfermant du cuivre. On ajoute 200 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré à 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse saturée de sulfate de cuivre et l'on obtient une liqueur faiblement colorée en vert ; si l'on y fait passer un courant d'oxyde azotique, elle se colore en violet dès les premières bulles de gaz et peu à peu en bleu intense. Il en est de même si l'on empêche toute oxydation de AzO en faisant d'abord passer au préalable un courant d'hydrogène de façon à éviter l'accès de l'air. Si l'on verse cette solution de nitrosisulfonate de cuivre dans l'eau, elle se décompose avec dégagement d'oxyde azotique et il ne reste plus dans la dissolution que du sulfate de cuivre reconnaissable à sa couleur bleu pâle.

La même expérience peut être effectué avec le sulfate de fer dissous dans l'acide sulfurique concentré ; on obtient alors une solution de nitrosisulfate de fer colorée en rouge foncé. Cette solution versée dans l'eau, ne se décompose pas ; il est visible que le nitrosisulfonate ferreux est beaucoup plus stable que le sel de cuivre correspondant, seulement, sa couleur rouge passe au brun. Nous constatons donc l'ordre croissant de stabilité suivante : l'acide nitrosisulfonique est tellement instable qu'il se décompose jusqu'aux dernières traces, même lorsqu'il est dissous dans l'acide sulfurique concentré. Son sel de cuivre est plus stable ; il peut être analysé dans ces mêmes conditions. Le sel ferreux est par contre assez stable pour se conserver même en solution aqueuse, aussi longtemps du moins que celle-ci n'est pas chauffée.

On doit donc pouvoir obtenir le sel ferreux en faisant passer un courant d'oxyde azotique dans une solution aqueuse de sulfate ferreux. On sait depuis longtemps qu'il en est effectivement ainsi, car dans ces conditions, AzO se dissout en donnant un liquide brun et nous sommes ainsi ramenés de l'inconnu au connu. La constitution de cette solution aqueuse, jusqu'ici douteuse, se trouve ainsi établie. Elle renferme du nitrosisulfonate ferreux :



*
* *

D'après ce qui vient d'être dit, on ne peut plus douter que l'acide nitrosisulfonique soit le produit intermédiaire qui se forme lors de la réduction de l'acide nitrosulfonique par les métaux, le mercure par exemple, dans le nitromètre, et qui permet la formation d'oxyde azotique. Lors de cette réaction, l'acide nitrosulfonique est d'abord réduit à l'état d'acide nitrosisulfonique :



(1) $$AzO^2.SO^3H + H = HAzO^2.SO^3H$$

et celui-ci se décompose en oxyde azotique et acide sulfurique :



(2) $$HAzO^2.SO^3H = AzO + H^2SO^4.$$

Il est peu douteux que le dégagement d'oxyde azotique qui s'effectue dans la tour de Glover provienne également de la décomposition de l'acide nitrosisulfonique bleu ; car c'est précisément lorsqu'on opère avec de l'acide sulfurique possédant la température et la concentration de celui qui se dénitrifie le mieux dans le Glover que l'on observe le mieux la formation et aussi la disparition de l'acide bleu formé par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique. Il doit donc se former dans la tour de Glover. Mais comment s'y forme-t-il ?

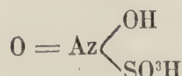
Se forme-t-il également par *réduction* de l'acide nitrosulfonique aux dépens de l'acide sulfureux, celui-ci étant oxydé à l'état d'acide sulfurique ? Si naturel que cela paraisse et si simple que soient les réactions s'effectuant dans le Glover lorsqu'on les explique ainsi, je dois répondre négativement à cette question, m'appuyant sur mes propres expériences. L'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique *n'est pas comparable* avec la réduction obtenue par le cuivre ou le mercure.

On arrive à cette conclusion lorsqu'on observe exactement les conditions de concentration de l'acide sulfurique dans lesquelles la réduction par les métaux, d'une part, et l'action de l'acide sulfureux, de l'autre, s'effectuent le mieux. La réduction par le cuivre et le mercure ne réussit que dans les solutions sulfuriques très concentrées.

Si l'on emploie un acide sulfurique nitreux à 80 % H^2SO^4, on n'obtient pas du tout d'acide nitrosisulfonique, même lorsqu'on opère en présence du cuivre et au moyen de réducteurs plus énergiques, tels que le chlorure stanneux. Cette formation du sel de cuivre n'a pas lieu, bien qu'un acide plus concentré et dans lequel il est déjà formé puisse être ramené à 80 % H^2SO^4 par dilution, sans que la coloration bleue disparaisse. Pourquoi ? Vraisemblablement, parce que dans l'acide sulfurique à 80 %, une grande partie de l'acide nitrosulfonique est dissociée hydrolytiquement en acide azoteux et acide sulfurique. Lorsqu'on fait agir un réducteur sur un tel acide, il s'attaque d'abord à l'acide azoteux plus facilement réductible et le détruit. L'équilibre existant jusque-là entre l'acide nitrosulfonique et l'acide azoteux se trouve ainsi détruit ; pour le rétablir, une nouvelle quantité d'acide nitrosulfonique se transforme en acide azoteux qui est à nouveau décomposé et ainsi de suite. Le résultat final est uniquement la réduction de l'acide azoteux qui ne peut naturellement fournir d'acide nitrosisulfonique bleu.

Les conditions sont exactement inverses lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique, en solution sulfurique. En opérant dans l'acide sulfurique très concentré, on voit qu'il n'y a aucune action. Une légère coloration bleue n'apparaît que lorsqu'on chauffe fortement ou qu'on laisse reposer pendant très longtemps. Mais, à mesure que l'on dilue, on voit que l'action de l'acide sulfureux est facilitée et l'on peut constater que l'acide nitrosisulfonique se forme encore à des dilutions telles que 60 % H^2SO^4 pour lesquelles l'on doit admettre que la *totalité* de l'acide nitrosulfonique est dissociée en H^2SO^4 et $HAzO^2$. Comment peut-on expliquer cette différence ? Simplement, en admettant que l'*acide sulfureux n'agit nullement sur l'acide nitrosulfonique* mais uniquement sur son produit de décomposition, l'acide azoteux.

Mais alors, l'acide nitrosisulfonique bleu se forme par l'action de l'acide azoteux sur l'acide sulfureux ? Nous avons cependant toujours cru jusqu'ici qu'il se formait dans ces conditions de l'acide nitrososulfonique $OAzSO^3H$. Si l'acide azoteux et l'acide sulfureux donnent naissance à l'acide nitrosisulfonique bleu



celui-ci ne doit pas seulement se trouver dans la tour de Glover ; il doit aussi se rencontrer dans les chambres de plomb et constituer le produit intermédiaire tant cherché !

Il s'y trouve également et c'est effectivement ce produit cherché. Nous en fournirons la démonstration dans le chapitre suivant.

V. — Réactions des chambres de plomb.

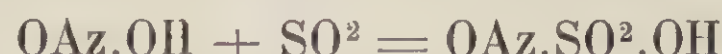
Dans ma première communication sur le procédé des chambres de plomb, l'étude de l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux, en présence de l'acide sulfurique concentré, tel qu'il se précipite dans ces chambres, était un peu brièvement traitée. La raison en a déjà été donnée à ce moment : l'iodure amidonné, employé comme indicateur, pour déceler les plus faibles traces d'acide azoteux, fait défaut lorsqu'il est en présence d'acide sulfurique concentré. Par suite, il n'est pas possible de montrer la réaction à de nombreux auditeurs. Mais, même au laboratoire, l'expérience présente des difficultés dans ces conditions. On peut bien préparer des solutions 1/200 normales d'acide azoteux et 1/10 normales d'acide sulfureux, dans l'acide sulfurique étendu, analogues aux solutions aqueuses employées précédemment. Mais, après qu'on les a mélangées, pour voir dans quel rapport moléculaire s'effectue la réaction dans ces circonstances, il faut les diluer considérablement par addition d'eau avant de les titrer par l'iode, ce qui entraîne une erreur sensible. De plus, le titrage par l'iode ne fournit de bons résultats qu'autant que l'on opère très rapidement. Si on l'ajoute goutte à goutte, il se passe ce qui a été indiqué comme reproduisant la réaction fondamentale des chambres de plomb : l'acide nitrososulfonique réagit avec les traces d'acide azoteux encore présentes et donne de l'oxyde azotique et de l'acide sulfurique. Ce premier s'oxyde de nouveau à l'état azoteux qui se combine encore avec l'acide sulfureux que l'on veut titrer ; on en trouve alors beaucoup moins qu'on ne devrait.

On ne peut remédier à cet inconvénient que si l'on parvient à faire agir l'acide azoteux sur l'acide sulfureux, en grande quantité, et sous une forme concentrée, de façon que les erreurs analytiques deviennent négligeables, par rapport à la quantité de substances en réaction. Le moyen de réaliser ces conditions a été trouvé sur ces entrefaites : il consiste à former une quantité exactement connue d'acide azoteux au sein d'acide sulfurique contenant une quantité connue d'acide sulfureux. Pour cela, on met une solution d'acide nitrosulfonique dans l'acide sulfurique concentré, en contact avec un grand volume d'acide sulfurique beaucoup plus étendu, dans lequel on a déjà dissous l'acide sulfureux.

Les expériences furent effectuées avec trois acides sulfuriques de concentration croissante : 15 % H^2SO^4 (densité 1,10), 40 % H^2SO^4 (densité 1,40) et 65 % H^2SO^4 (densité 1,55), cette dernière correspondant à celle de l'acide qui se précipite dans les chambres de plomb. Une certaine quantité de chacun de ces acides fut saturée d'acide sulfureux, de façon à ce qu'elle représente une liqueur décinormale (3,2 gr. de SO^2 par litre). Par contre, la solution d'acide nitrosulfonique employée était normale par rapport à $HAzO^2$ et contenait 47 grammes de ce corps par litre. Elle était obtenue en introduisant, avec précaution, 70 grammes de nitrite de sodium commercial dans 900 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et amenant à 1 litre au moyen du même acide. Si la réaction s'effectue comme précédemment entre 1 molécule SO^2 et 1 molécule $HAzO^2$, 200 centimètres cubes d'acide sulfureux N/10 doivent se combiner exactement avec 10 centimètres cubes d'acide azoteux normal. Les deux corps furent mis en présence dans ces proportions.

Pour cela, on introduisit dans un flacon de 210 centimètres cubes de capacité, 200 centimètres cubes d'acide sulfureux décinormal, puis *au-dessous* de celui-ci, à l'aide d'une pipette allant jusqu'au fond, 10 centimètres cubes d'acide nitrosulfonique normal. Le flacon fut fermé par un bouchon portant un tube pour le dégagement du gaz débouchant dans une éprouvette graduée, placée sur la cuve à eau et permettant de mesurer la quantité de gaz dégagés. L'appareil étant ainsi disposé, on mélange la couche inférieure d'acide nitrosulfonique avec la couche supérieure d'acide sulfureux en agitant le flacon. L'acide azoteux est mis en liberté, et réagit avec l'acide sulfureux ; les gaz qui peuvent se dégager sont mesurés et analysés. Après la fin de la réaction, le liquide est étendu à 2 litres et sur un volume connu, on titre l'acide sulfureux par l'iode.

Lorsqu'on fait réagir dans ces conditions l'acide sulfureux et l'acide azoteux au sein de l'acide sulfurique de densité 1,10, il ne se dégage que quelques centimètres cubes d'oxyde azoteux. Le produit de la réaction ne renferme plus d'acide sulfureux et il n'est, par suite, pas douteux que, dans ce milieu fortement acide, SO^2 et $HAzO^2$ ne se soient combinés pour donner l'acide nitrososulfonique, comme nous l'avons démontré autrefois :



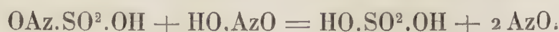
$$OAz.OH + SO^2 = OAz.SO^2.OH$$

acide nitrososulfonique qui s'est ultérieurement scindé en nitroxyle ou oxyde azoteux et acide sulfurique. Si l'on n'a obtenu que quelques centimètres cubes de ce gaz, au lieu de 120 centimètres cubes, c'est parce qu'il est très soluble dans l'acide sulfurique de densité 1,10, de même que dans l'eau.

Le résultat est donc identique à celui que nous avions observé en solution aqueuse : 1 molécule $HAzO^2$ réagit avec 1 molécule SO^2, ce qui ressort du fait qu'à la fin de l'expérience tout l'acide sulfureux a disparu.

La même expérience a été faite avec l'acide sulfurique de densité 1,30 en ayant soin de le refroidir à —10°, avant et après l'introduction d'acide nitrosulfonique, et de mélanger rapidement ensuite les deux couches par agitation. Il se dégage alors 40 centimètres cubes de gaz, renfermant à la fois de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique. En conséquence, le titrage de l'acide montre qu'il y a encore 10 % d'acide sulfureux, tandis que l'acide azoteux a totalement disparu.

A très basse température, et en présence d'acide sulfurique de densité 1,30, la majeure partie de la réaction s'effectue donc comme en solution aqueuse. Cependant, une petite partie, 10 % environ, de l'acide nitrososulfonique réagit avec une deuxième molécule d'acide azoteux suivant la réaction déjà établie :



$$OAz.SO^2.OH + HO.AzO = HO.SO^2.OH + 2\,AzO.$$

Il se dégage donc de l'oxyde azotique et par suite, 10 % de la quantité d'acide sulfureux mis en réaction restent inattaqués. Il est visible qu'à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente, l'acide nitrososulfonique montre une tendance à réagir avec l'acide azoteux, empêchant une partie de

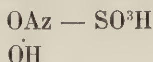
celui-ci de se combiner avec l'acide sulfureux. Cette tendance se montre bien plus manifestement lorsqu'on opère à la température ordinaire, sans refroidir les liqueurs au préalable. On constate un fort dégagement d'oxyde azotique, dont on a pu recueillir 80 centimètres cubes environ, et le titrage de l'acide montre qu'il y a 20 % d'acide sulfureux qui ne sont pas entrés en réaction. Il n'y a donc que les 4/5 de l'acide sulfureux qui se sont combinés avec les 4/5 de l'acide azoteux pour former de l'acide nitrososulfonique, le reste de $HAzO^2$ ayant réagi suivant l'équation précédente pour donner AzO et H^2SO^4.

Cette expérience, rapprochée des précédentes, montre que la tendance que possède l'acide nitrososulfonique à réagir avec l'acide azoteux croît à mesure que la température s'élève et qu'elle croît plus rapidement que n'augmente la tendance de l'acide azoteux à se combiner avec l'anhydride SO^2 pour donner l'acide nitrososulfonique. La seconde phase du processus des chambres de plomb prédomine d'autant plus que l'acide sulfurique est plus concentré et, en outre, que la température est plus élevée, si bien que la présence de très grandes quantités d'acide sulfureux ne peut en rien entraver sa marche.

La réaction s'effectue encore plus nettement dans ce sens lorsqu'on la localise en un point déterminé. Il suffit pour cela d'introduire l'acide nitrosulfonique à la partie inférieure de la solution bien refroidie d'acide sulfureux et de laisser la réaction s'accomplir à la température ordinaire, sans mélanger les deux couches de liquides par agitation. On voit alors qu'un vif dégagement gazeux prend naissance à la surface de séparation. Ce gaz, qui est de l'oxyde azotique pur, occupe un volume de 160 centimètres cubes ; l'acide renferme encore 30 % de la quantité primitive d'acide sulfureux. Les deux tiers de l'azote total contenu dans l'acide nitrosulfonique employé se sont donc dégagés sous forme de AzO. Ceci prouve que sur 3 molécules d'acide azoteux, il n'y en a que 2 qui se sont combinées avec SO^2 pour donner de l'acide nitrososulfonique ; la troisième a préféré réagir avec une des deux molécules d'acide ainsi formées, bien que SO^2 fût encore présent en grande quantité. Théoriquement, on aurait dû retrouver 33 1/3 % de la quantité primitive de SO^2 ; s'il n'en est pas ainsi, c'est vraisemblablement parce que l'oxyde azotique a entraîné une petite quantité de ce gaz en se dégageant.

Comment doit-on expliquer la façon d'agir de cette troisième molécule d'acide azoteux ? Il est cependant bien établi que $HAzO^2$ réagit facilement avec SO^2. Ici, il préfère détruire l'acide nitrososulfonique. Pourquoi ?

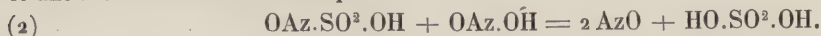
La réponse à cette question est fournie par l'observation exacte des phénomènes qui se manifestent pendant cette dernière expérience. J'ai déjà indiqué que le dégagement gazeux d'oxyde azotique prenait naissance à la surface de séparation des deux liquides. Mais je dois ajouter qu'il se forme en ce point une zone colorée en bleu intense dans laquelle les bulles de gaz se forment. Nous savons exactement ce qui occasionne cette coloration bleue : c'est l'acide *nitrosisulfonique*



$$\begin{array}{l}OAz - SO^3H \\ \;\;\,\dot{O}H\end{array}$$

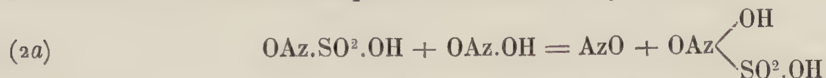
produit de la réduction de l'acide nitrosulfonique par le cuivre ou le mercure.

Mais ici l'acide nitrosisulfonique ne peut provenir de la réduction de l'acide nitrosulfonique car nous avons montré, à la fin du chapitre précédent, que l'acide sulfureux n'agit pas sur l'acide nitrosulfonique. Il ne peut provenir *ici* que du produit de décomposition de l'acide nitrosulfonique, de l'acide azoteux. Cet acide azoteux s'est d'abord combiné à l'acide sulfureux pour donner de l'acide nitrososulfonique, lequel, oxydé par une seconde molécule d'acide azoteux, a donné l'acide nitrosisulfonique. Nous sommes donc amenés à conclure que l'acide nitrososulfonique et l'acide azoteux ne réagissent pas directement, comme l'indiquait mon équation primitive, pour donner deux molécules d'oxyde azotique et une molécule d'acide sulfurique :



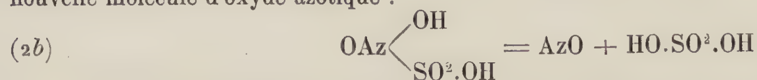
$$(2) \qquad OAz.SO^2.OH + OAz.\acute{O}H = 2\,AzO + HO.SO^2.OH.$$

Ce que nous venons de voir montre que la réaction s'effectue en deux phases. Dans la première, il se forme de l'acide nitrosisulfonique et une molécule d'oxyde azotique :



$$(2a) \qquad OAz.SO^2.OH + OAz.OH = AzO + OAz\left\langle\begin{array}{l}OH \\ SO^2.OH\end{array}\right.$$

Dans la seconde, cet acide nitrosisulfonique se décompose en donnant de l'acide sulfurique et une nouvelle molécule d'oxyde azotique :

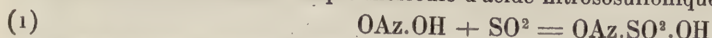


$$(2b) \qquad OAz\left\langle\begin{array}{l}OH \\ SO^2.OH\end{array}\right. = AzO + HO.SO^2.OH$$

En présence d'acide sulfurique de densité 1,30, la tendance de l'acide nitrososulfonique à réagir avec l'acide azoteux pour donner de l'acide nitrosisulfonique (équation 2*a*) est au moins égale à la tendance de l'acide azoteux à se combiner avec SO^2 pour donner de l'acide nitrososulfonique. L'azote trivalent de l'acide nitrososulfonique tend à devenir tétravalent comme il l'est dans l'acide nitrosisulfonique lorsqu'on remplace son premier dissolvant, qui est l'eau, par l'acide sulfurique. Ce phénomène est analogue à ce qui se passe lorsqu'on cherche à obtenir de l'acide azotique aussi pauvre en eau que possible ; il se sépare toujours alors une certaine quantité de peroxyde d'azote.

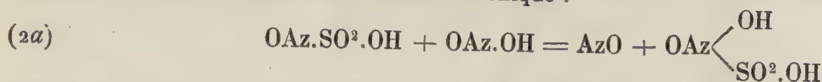
Passons maintenant aux expériences faites avec l'acide sulfureux décinormal dissous dans l'acide sulfurique de densité 1,55, tel que celui des chambres. Les phénomènes déjà signalés se reproduisent ici mais encore plus accentués. Si l'on superpose 10 centimètres cubes d'acide nitrosulfonique normal et 200 centimètres cubes d'acide sulfureux décinormal, on remarque aussitôt la formation d'une zone colorée en bleu intense où prend naissance l'oxyde azotique. Si l'on accélère la réaction en penchant lé-

gèrement le flacon, le liquide s'échauffe et l'on peut recueillir 215 centimètres cubes d'oxyde azotique soit 90 % de la quantité totale d'azote présente. Après la réaction, l'acide renferme encore une forte quantité d'acide sulfureux non combiné, près de la moitié de la quantité primitive, une quantité considérable ayant été entraînée par AzO. Le volume de gaz recueilli nous indique clairement la façon dont la réaction s'est effectuée. Chaque molécule d'acide nitrososulfonique formée suivant l'équation :



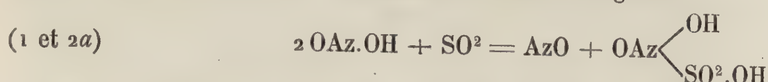
(1) $$OAz.OH + SO^2 = OAz.SO^2.OH$$

enlève le groupe hydroxyle d'une deuxième molécule d'acide azoteux, met en liberté une molécule AzO et forme de l'acide nitrosisulfonique qui se décompose rapidement en acide sulfurique et une nouvelle molécule AzO. La formation d'acide nitrosisulfonique :



(2*a*) $$OAz.SO^2.OH + OAz.OH = AzO + OAz\begin{cases}OH\\SO^2.OH\end{cases}$$

s'effectue plus rapidement que celle de l'acide nitrososulfonique (équation 1). L'affinité de l'acide azoteux pour l'acide nitrososulfonique a tellement augmenté par l'accroissement de concentration de l'acide sulfurique qu'elle est devenue plus forte que celle qui existe, dans ces mêmes circonstances, entre l'acide azoteux et l'acide sulfureux, malgré la présence d'un grand excès de ce dernier. La réaction 2*a* suit pas à pas la réaction 1 et se manifeste par la réaction globale :



(1 et 2*a*) $$2\,OAz.OH + SO^2 = AzO + OAz\begin{cases}OH\\SO^2.OH\end{cases}$$

Nous voyons donc qu'en présence de l'acide sulfurique concentré, *deux* molécules HO.AzO réagissent sur *une* molécule SO^2, contrairement à ce qui se passe en présence de l'eau où *une* molécule HO.AzO réagit d'abord avec *une* molécule SO^2 pour former de l'acide nitrososulfonique. Nous avons ici une chambre de plomb en miniature, non pas dans un vase à réactif comme précédemment, mais dans un flacon d'acide sulfurique. Si nous nous rappelons ce qui a été dit autrefois sur l'action du nitrite sur le sulfite et le bisulfite, nous trouvons la remarquable gradation suivante :

Le nitrite et le sulfite agissent à peine l'un sur l'autre.

Le nitrite et le bisulfite réagissent très vivement. Si l'on abandonne le mélange sans le refroidir extérieurement, il s'échauffe jusqu'à l'ébullition et il se forme le nitrilesulfonate $Az(SO^3Na)^3$ par l'action d'*une* molécule de nitrite sur *trois* de bisulfite.

Si l'on maintient, au contraire, le mélange à basse température, on peut déceler que 1 molécule de nitrite réagit d'abord sur 1 molécule de bisulfite mais qu'une deuxième suit aussitôt, si bien que, finalement, on obtient l'hydroxylamine-disulfonate de sodium $HOAz(SO^3Na)^2$ par réaction entre *une* molécule de nitrite et *deux* de bisulfite.

En solution aqueuse, l'*acide* azoteux réagit sur l'*acide* sulfureux de telle façon qu'*une* molécule du premier réagit avec *une* molécule du second pour donner de l'acide nitrososulfonique.

Enfin, en solution fortement sulfurique, la première molécule d'acide azoteux est aussitôt suivie d'une seconde et il se forme de l'acide nitrosisulfonique par l'action de *deux* molécules $HAzO^2$ sur *une* molécule SO^2 ; cet acide étant très instable se décompose rapidement en oxyde azotique et acide sulfurique.

Etant donné que l'acide nitrososulfonique possède la propriété d'être rapidement oxydé en acide nitrosisulfonique par l'acide azoteux, en solution fortement acide, il est évident qu'il n'est pas raisonnable d'exiger la démonstration de la formation de cet acide en présence de l'acide à 52°, c'est-à-dire dans les chambres de plomb. Une semblable démonstration n'est pas possible car, dans les conditions qui règnent dans les chambres, chaque molécule d'acide nitrososulfonique cherche une molécule d'acide azoteux pour réagir avec elle en donnant de l'oxyde azotique et de l'acide nitrosisulfonique.

Mais la démonstration de la présence de ce dernier peut très bien se faire. La coloration bleue, qui apparaît à la surface de séparation de 10 centimètres cubes d'acide nitrosulfonique et 200 centimètres cubes d'acide sulfureux décinormal dissous dans l'acide sulfurique de densité 1,55, démontre avec assez de netteté la formation d'acide nitrosisulfonique dans ces conditions. Après la disparition de cette zone bleue, lorsque les deux couches se sont mélangées et que la presque totalité de l'azote s'est dégagée sous forme de AzO, on peut démontrer de nouveau que le mélange renferme encore un peu d'acide nitrosisulfonique. Pour cela, on mélange 10 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de cuivre avec 200 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On introduit 20 centimètres cubes de cette liqueur très faiblement colorée en vert dans un tube à essai de très grand diamètre ; on maintient celui-ci dans une position très inclinée, presque horizontale, puis on verse avec précaution 20 centimètres cubes environ du mélange acide précédent contenu dans un tube à essai beaucoup plus petit. Les deux liquides doivent se superposer sans se mélanger. Si l'on remet le grand tube dans une position horizontale, on remarque à la limite des deux couches d'acides un anneau coloré en violet de nitrosisulfonate de cuivre. La meilleure façon de voir cet anneau, c'est de s'approcher d'une fenêtre à laquelle on tourne le dos et de l'examiner en lumière incidente en plaçant un morceau de papier blanc à 5 centimètres derrière le tube et l'œil à hauteur de la surface de séparation.

Cette réaction très sensible permet encore de démontrer que, dans cette dernière expérience, la formation d'acide nitrosisulfonique n'est nullement liée à l'emploi d'acide nitrosulfonique et que, par suite, elle n'est pas due à la réduction de ce dernier. En effet, ce même acide nitrosisulfonique se forme lorsqu'on introduit, à l'aide d'un tube très effilé, quelques gouttes d'une solution aqueuse très concentrée de nitrite de soude à la partie inférieure d'une liqueur décinormale d'acide sulfureux dans l'acide sulfurique à 55° Baumé. Dans ces conditions, on constate un vif dégagement d'oxyde azotique. A la vérité,

la coloration bleue intense observée pendant les expériences précédentes à la surface de séparation des liquides n'apparaît pas ici ; elle n'appartient qu'à une solution d'acide nitrosisulfonique dans l'acide sulfurique au *maximum de concentration* et ce dernier manque totalement ici. On voit seulement dans ce cas que l'acide sulfurique devient faiblement rougeâtre. Cependant, une prise d'essai, superposée à de l'acide sulfurique renfermant du cuivre dissous, fournit aussitôt l'anneau violet déjà décrit.

La présence de l'acide nitrosisulfonique peut être décelée dans l'acide sulfurique des chambres lui-même. Il est vrai que cette démonstration ne peut pas se faire lorsque les chambres fonctionnent normalement, car c'est précisément dans ce cas que l'acide nitrosisulfonique se scinde complètement en oxyde azotique et acide sulfurique. Je n'ai pu réussir qu'une fois à caractériser l'acide nitrosisulfonique au moyen du sulfate de cuivre et cela, dans l'acide condensé sur les parois de la dernière chambre du système de quatre chambres successives de la maison Kunheim et Cie, à Nieder-Schönweide, près de Berlin. Mais lorsque les chambres ne fonctionnent pas normalement, l'acide nitrosisulfonique apparaît en grandes quantités. Confirmant une communication de Bode, Lunge (1) signale qu'il a remarqué que, dans certaines circonstances, l'acide nitreux de la tour de Gay-Lussac se colore en violet foncé presque opaque et qu'il est alors rempli de petites bulles d'oxyde azotique. En Angleterre, Divers (2) a également signalé l'apparition de cet acide coloré et l'a nommé *purple acid*. Il explique que sa formation a lieu lorsque l'acide sulfureux parvient jusqu'à la tour de Gay-Lussac et réagit là avec l'acide nitrosulfonique. Divers est le premier qui ait avancé qu'il se forme alors la même substance que Sabatier a obtenue en traitant l'acide nitrosulfonique par différents réducteurs. On ne peut plus douter qu'on se trouve réellement en présence d'acide nitrosisulfonique ; et je crois maintenant avoir assez fait pour démontrer la présence, jusque-là hypothétique, de mon produit intermédiaire dans les chambres de plomb, comme Lunge me l'avait si souvent demandé. Et cette démonstration a été faite, comme on devait s'y atteindre, d'après mes déclarations précédentes (3), pendant les accidents de fabrication et non pas au cours de la marche normale des chambres La remarque de Lunge (4) sur ce point de mon raisonnement : « Il rappelle beaucoup le mot de l'un des pères de l'Eglise : *credo quia absurdum est* » n'est donc pas applicable ici.

* * *

Maintenant que nous avons appris la présence de l'acide nitrosisulfonique dans les chambres de plomb comme produit intermédiaire de la formation de l'acide sulfurique et ses conditions de production et de décomposition, nous pouvons reprendre l'étude des réactions de la tour de Glover au point où nous l'avions laissée à la fin du chapitre précédent. Nous avons vu que l'acide nitrosisulfonique est là également le produit intermédiaire qui permet la formation d'oxyde azotique. Nous nous sommes convaincus qu'il ne se forme pas non plus dans la tour de Glover par simple réduction de l'acide nitrosulfonique ; cet acide doit être préalablement décomposé en acide azoteux qui se combine avec de l'acide sulfureux pour donner de l'acide nitrososulfonique. Ce dernier acide réagit à son tour avec $HAzO^2$ pour donner de l'oxyde azotique et de l'acide nitrosisulfonique qui se décompose finalement de nouveau en oxyde azotique et acide sulfurique. En un mot : *les réactions s'effectuant dans la tour de Glover sont absolument identiques à celles qui se passent dans les chambres de plomb ; seulement, elles s'effectuent ici à température plus élevée et fournissent par suite de l'acide sulfurique plus concentré.* La seule différence est que tout l'acide azoteux des chambres provient de l'oxydation de l'oxyde azotique, tandis que l'acide azoteux de la tour de Glover provient, tout au moins au début, de la dissociation de l'acide nitrosulfonique sous l'influence de la chaleur et de la vapeur d'eau formée par son action La tour de Glover n'est donc pas autre chose qu'une combinaison des anciens appareils, dans lesquels on cherchait autrefois à dénitrer l'acide sulfurique nitreux par la vapeur d'eau, avec une chambre de plomb. Dans ces appareils, la dénitration ne s'effectuait qu'avec une extrême lenteur, car chaque nouvelle molécule d'acide azoteux mise en liberté retardait la mise en liberté des autres. Par combinaison de ce moyen avec le procédé des chambres, c'est-à-dire par addition des gaz de grillage, on arrive à ce que tout l'acide azoteux mis en liberté soit rapidement transformé en oxyde azotique en passant par les acides nitroso et nitrosisulfonique. Par suite, il ne s'oppose pas à la mise en liberté d'une nouvelle quantité d'acide azoteux et la dénitration s'accomplit avec une extraordinaire rapidité.

On doit donc considérer la tour de Glover et toute la série de chambres comme un système *homogène* servant à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. C'est dans la première partie, la tour de Glover, où les gaz sont le plus concentrés, qu'ils réagissent le plus vivement les uns sur les autres, et, par suite, qu'ils possèdent la température la plus élevée et donnent la plus grande quantité d'acide le plus concentré. Ceci concorde parfaitement avec l'observation de Lunge (5) qui a trouvé que la tour de Glover produit, à volume égal, 200 fois plus d'acide sulfurique que les chambres. La première chambre n'est donc pas la première partie de l'appareil de production comme on l'admet généralement, mais la seconde. Elle travaille à température notablement plus basse que la tour de Glover ; par suite, l'oxydation de AzO en Az^2O^3 aussi bien que la décomposition de l'acide nitrosisulfonique en AzO et H^2SO^4 s'y effectuent beaucoup moins vite. Les chambres de plomb produisaient autrefois 1 à 2 kilogrammes de H^2SO^4 par mètre cube ; grâce à l'introduction d'énormes quantités d'eau et de salpêtre, on a pu arriver à 12 kilogrammes, mais alors même que ce chiffre serait sensiblement augmenté, il n'est guère possible qu'elles atteignent jamais la capacité de production de la tour de Glover. Or, les gaz étant encore plus dilués dans les deuxième et troisième chambres, la température de réaction diminue constamment, les chambres deviennent de plus en plus froides et elles fournissent de moins en moins d'acide graduellement plus faible.

(1) *Handbuch der Schwefelsäure Fabrikation*, Brunswick, **1903**, p. 555.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, **1904**, LXXXV, p. 108. — (3) *Monit. scientif.* — (4) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 448.
(5) *Handbuch*, etc., p. 594.

Cette explication semble se trouver en contradiction flagrante avec l'observation pratique d'après laquelle une chambre de plomb fournit d'autant plus d'acide qu'on la refroidit plus fortement. Il n'est pas douteux que l'introduction d'eau pulvérisée au lieu de vapeur permet d'augmenter considérablement la capacité de production des chambres. Or, il est bien certain que cette substitution n'a pas d'autre résultat que d'éviter l'introduction dans les chambres de la chaleur latente de la vapeur. Tous les praticiens sont unanimes à reconnaître qu'un même volume de chambre produit plus d'acide en hiver qu'en été ; on a même essayé, d'ailleurs, non sans succès, d'activer la formation d'acide sulfurique en installant des réfrigérants de construction spéciale dans les chambres. On peut, par suite, penser qu'en abaissant la température de réaction, on accélère la marche des chambres, tandis que je prétends ici exactement le contraire et dis que plus le mélange réagissant est chaud, et plus il fournit d'acide sulfurique.

Mais cette contradiction n'est qu'apparente. Prenons, par exemple, un système de chambres dans lesquelles on a réparti régulièrement, d'avant en arrière, 5 thermomètres *a, b, c, d, e* indiquant en été les températures de 80, 70, 60, 50 et 40°. En hiver, on peut diriger dans les chambres une plus grande quantité de gaz de grillage et les thermomètres indiquent 70, 60, 50, 40 et 30°. On ne doit pas expliquer ces chiffres, comme on le fait, en disant qu'on produit plus d'acide sulfurique en hiver à 50°, dans le voisinage du thermomètre *d* qu'on n'en produit en été à 60° en ce même point. On doit dire que le même mélange gazeux qui ne réagit à 50°, en été, que dans le voisinage du thermomètre *d* apparaît déjà, en hiver, autour du thermomètre *e* car, dans ce cas, il s'est effectué en ce point une condensation plus intense. Je pose, en principe, qu'il est absolument impossible d'abaisser par réfrigération la température de *réaction* d'un mélange gazeux composé d'air, d'oxyde azotique, d'acide azoteux, de vapeur d'eau et d'acide sulfureux en proportions données. Tout ce que l'on peut faire, c'est d'augmenter la quantité d'acide sulfurique qui s'y précipite ; on peut ainsi modifier considérablement la composition du mélange gazeux de telle façon qu'on obtient une nouvelle température de réaction plus basse. On lit cette température sur le thermomètre et l'on en conclut que l'on a abaissé la température de la réaction. En réalité, chaque mélange gazeux ne possède qu'une seule température de réaction déterminée, de même qu'un mélange d'air et d'hydrogène ne possède qu'une température de combustion et que l'eau ne possède qu'un seul point d'ébullition. On peut refroidir un courant de vapeur d'eau dans un serpentin par plus ou moins d'eau, ce qui reste à l'état de vapeur a toujours 100°.

La comparaison d'une installation pour la fabrication de l'acide sulfurique avec un appareil de distillation nous paraît particulièrement propre à éclairer cette question d'interprétation. La production d'un appareil distillatoire fournissant une quantité déterminée de produit distillé au moyen d'un réfrigérant, d'un foyer et d'une quantité d'eau de refroidissement donnés, peut être augmentée dans une certaine proportion en chauffant plus fortement. Par ce fait, la pression dans l'appareil augmente, ainsi que la température de la vapeur et du serpentin ; l'eau de réfrigération se trouve mieux utilisée que précédemment, la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur se trouvant augmentée. Mais on peut accroître encore la quantité de produit distillé si l'on augmente en *même temps la quantité* d'eau de réfrigération. Les choses se passent d'une façon tout à fait analogue dans la fabrication de l'acide sulfurique ; la quantité de chaleur dégagée par la réaction doit être éliminée d'une façon ou d'une autre et le seul moyen généralement employé est le rayonnement par les parois des chambres.

Si l'on augmente la quantité de pyrite grillée et en même temps la quantité d'acide azotique ajoutée de façon que le mélange d'oxyde azotique, d'acide azoteux, d'acide sulfureux, de vapeur d'eau et d'air possède une température de réaction plus élevée, la température régnant à l'intérieur des chambres s'élève, les parois de plomb s'échauffent davantage et perdent une plus grande quantité de chaleur par rayonnement. La conséquence est une production plus grande d'acide sulfurique malgré l'élévation de température. La production peut être augmentée encore plus si l'on refroidit artificiellement les chambres. *En apparence*, on abaisse ainsi la température de la réaction ; *en réalité*, on modifie ainsi le *mélange* réagissant de telle façon que le même mélange apparaît alors beaucoup plus près des fours à pyrites que précédemment.

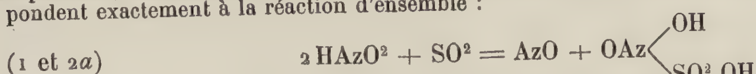
Mais pourquoi est-il nécessaire d'éliminer la chaleur dégagée par la réaction ? Ne pourrait-on pas laisser ce soin au produit formé, l'acide sulfurique, et laisser celui-ci s'écouler très chaud ? S'il est exact qu'il se forme plus d'acide sulfurique à température élevée qu'à faible température, on doit pouvoir admettre qu'il ne peut être qu'avantageux de laisser le produit de la réaction s'échauffer et d'assurer à tout le contenu des chambres une température élevée !

Nous ne pouvons sortir de cette contradiction que si nous admettons que les produits réagissant dans les chambres sont exclusivement des gaz et non des gaz et des liquides sous forme de nuages ou de buées. La formation de vapeurs opaques, que l'on observe effectivement ne provient pas des produits réagissant les uns sur les autres, mais du produit résultant de cette réaction, de l'acide sulfurique. En outre, nous devons admettre que la réaction est réversible et qu'elle ne progresse qu'autant que son produit, l'acide sulfurique, est continuellement éliminé. Beaucoup de faits rendent ces deux hypothèses fortement vraisemblables.

Tout le monde sait qu'un jet de vapeur d'eau ou d'eau pulvérisée se transforme en vapeur invisible, à une faible distance de son point d'origine, dans les conditions ordinaires de température et d'état hygrométrique de l'air ambiant. Pourquoi en serait-il autrement dans les chambres de plomb où l'air est chaud et constamment desséché par une pluie continuelle d'acide sulfurique de concentration moyenne ? On sait aussi que l'acide sulfureux conserve toute sa limpidité lorsqu'on le mélange d'air ; les innombrables essais d'oxydation de l'oxyde azotique décrits au chapitre III m'ont suffisamment donné l'occasion de m'assurer que l'acide azoteux se comporte de même. Pourquoi un mélange de tous ces corps ne resterait-il pas à l'état gazeux et prendrait-il l'aspect d'une fumée opaque ? Selon toute vraisemblance, les gouttelettes liquides ne se séparent pas *avant* la réaction, mais seulement *après* ou, tout au moins, après la première phase donnant lieu à la formation d'acide nitrososulfonique. Il est

vrai que l'existence de zones pauvres en eau et d'autres plus riches est nécessaire à Lunge pour sa théorie ; l'acide nitrosulfonique doit se former dans les premières et se décomposer dans les autres. Ceci ne peut plus s'expliquer dans l'hypothèse des nuages et des buées. Nous n'avons plus besoin de cette hypothèse qui s'écarte d'ailleurs du domaine du vraisemblable ; il nous suffit de démontrer encore que la réaction entre l'acide azoteux et l'acide sulfureux est réversible dans les conditions qui règnent dans les chambres de plomb. En présence d'eau et d'acide sulfurique étendu, nous savons déjà qu'elle n'est pas réversible ; nous avons démontré que l'acide nitrosulfonique se forme à partir de l'acide azoteux et l'acide sulfureux et qu'il se décompose en acide sulfurique et oxyde azoteux ou nitroxyle. Mais la réaction devient réversible lorsqu'elle s'effectue en présence d'acide sulfurique de densité 1,55 ; ceci ressort déjà du fait qu'elle n'est jamais complète dans ces conditions.

Lunge a lui-même démontré (1) que l'on peut rencontrer *simultanément* de petites quantités d'acide azoteux et d'acide sulfureux dans l'acide des chambres ; ceci est une preuve que la réaction entre ces deux corps n'est jamais absolument complète. Bien qu'il ne soit pas précisément facile d'en fournir une preuve directe, je suis en état de corroborer cette indication. On y parvient par le procédé suivant : Dans un vase à précipité, on introduit 100 centimètres cubes d'une solution décinormale d'acide sulfureux dans l'acide sulfurique de densité 1,55 ; on fait couler à la partie inférieure 10 centimètres cubes d'acide nitrosulfonique normal, puis on incline à plusieurs reprises le vase à précipité de façon à mélanger les deux liquides. Il se dégage une grande quantité d'oxyde azotique et l'on obtient un acide légèrement coloré en rouge qui contient encore une si grande quantité d'acide nitrosisulfonique qu'il se colore en violet lorsque l'on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre. Dans cette expérience, les quantités de substances réagissantes ont été choisies de telle façon qu'elles correspondent exactement à la réaction d'ensemble :



(1 et 2*a*) $$2\,HAzO^2 + SO^2 = AzO + OAz\begin{cases}OH\\ SO^2.OH\end{cases}$$

Mais on ne peut contraindre cette réaction à s'effectuer quantitativement ; car l'oxyde azotique dégagé entraîne toujours un peu d'acide sulfureux. Par suite, l'acide rougeâtre renferme un peu d'acide nitrosisulfonique et d'acide azoteux dissous dans beaucoup d'acide sulfurique, mais on ne peut y déceler la présence d'acide sulfureux. En conséquence, on ajoute encore aux 105 centimètres cubes environ 20 centimètres cubes d'acide sulfureux décinormal (dissous dans l'acide sulfurique de densité 1,55) et l'on agite le tout. En général, on peut maintenant démontrer la présence de l'acide sulfureux. Pour cela, on mélange d'autre part 200 centimètres cubes d'eau avec 20 centimètres cubes d'une solution saturée à froid d'acétate de sodium, on ajoute un peu d'empois d'amidon et l'on colore la liqueur en bleu par *une* goutte d'iode décinormal.

Si l'on introduit 10 centimètres cubes d'acide sulfurique coloré en rouge provenant de la réaction précédente dans ce mélange, et que l'on agite, le liquide se décolore ; il redevient bleu au bout de quelques secondes, car l'acide azoteux qu'il contenait encore, aussi bien que celui qui s'est formé aux dépens de l'oxyde azotique (provenant de la décomposition de l'acide nitrosisulfonique), agit sur l'acide iodhydrique pour mettre de l'iode en liberté. Sans l'addition d'acétate de sodium, en solution rendue fortement acide par l'acide sulfurique, cette dernière réaction, manifestée par la coloration bleue, apparaît presqu'aussi rapidement que la décoloration ; par suite, on peut à peine observer cette dernière. Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide acétique, l'action de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique est fortement ralentie, tandis que la décoloration de l'iode par l'acide sulfureux ne l'est pas. Les deux réactions sont donc séparées par un intervalle de temps plus considérable et la décoloration peut être observée nettement.

Une fois qu'elle s'est produite, on peut démontrer que l'acide rougeâtre contient encore de l'acide azoteux. Pour cela, on ajoute à la liqueur quelques cristaux de diphénylamine dissous dans quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on obtient la coloration bleu intense caractéristique de l'acide azoteux. Il reste encore à prouver que l'acide nitrosisulfonique ne réagit pas avec la diphénylamine. Dans ce but, on mélange quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer et d'acide nitrosulfonique avec une grande quantité d'acide sulfurique concentré, puis on opère la réduction à l'aide du mercure. Il se forme une solution rouge bordeaux de nitrosisulfonate de fer. Si l'on ajoute une petite quantité de diphénylamine dissoute dans l'acide sulfurique concentré, il ne se forme aucune coloration bleue, à part la surface d liquide où une petite quantité d'oxyde azotique vient se dégager et se transformer en acide azoteux.

L'acide nitrosisulfonique ne se colore donc pas par la diphénylamine. Nous sommes donc en présence d'un acide sulfurique de densité 1,55 qui contient sûrement de l'acide sulfureux et de l'acide nitrosisulfonique et qui fournit la réaction de la diphénylamine. Il doit donc contenir aussi de l'acide azoteux. Celui-ci peut donc exister en présence de l'acide sulfureux dans un acide de cette concentration, ce qui signifie que la réaction entre ces deux corps est réversible.

Cette réversibilité est d'autant plus manifeste que l'on emploie de l'acide sulfurique plus concentré comme dissolvant. La meilleure preuve en est que la réaction ne s'effectue plus du tout dans l'acide très concentré. Nous avons déjà vu au chapitre IV que l'acide sulfureux n'agit pas sur la solution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire l'acide nitrosulfonique. Et un autre fait se trouve expliqué du même coup : c'est qu'il ne se forme pas d'oxyde azoteux dans les chambres de plomb. J'avais autrefois émis l'opinion que les molécules d'acide nitrososulfonique qui ne trouvent pas l'occasion de réagir ultérieurement avec de l'acide azoteux devaient se décomposer en acide sulfurique et oxyde azoteux. Je pensais que les pertes d'acide azotique constatées au cours de la fabrication de l'acide sulfurique pouvaient bien s'expliquer par cette décomposition (2). Cette explication n'est plus

(1) *Monit. scientif.*, **1905**, p. 447. — (2) *Liebigs Ann.*, CCXLI, p. 247.

plausible aujourd'hui. Puisque la réaction est réversible. l'acide nitrososulfonique qui ne peut réagir ultérieurement suivant l'équation 2a, doit se décomposer de nouveau en acide azoteux et acide sulfureux. Effectivement, J. K. H. Inglis (1) qui a récemment liquéfié les gaz qui s'échappent des chambres de plomb, en les refroidissant très fortement, et qui les a ensuite fractionnés, n'y a trouvé que des traces d'oxyde azoteux.

Mais la conclusion la plus importante que nous devons tirer de la réversibilité des réactions des chambres, c'est qu'elle ne peut progresser que si on élimine constamment le produit de la réaction, l'acide sulfurique. Et ceci n'est possible que si l'on précipite cet acide à l'état liquide, par refroidissement. Un procédé dans lequel toute la chaleur dégagée par la réaction serait conservée est impossible, car l'acide sulfurique formé resterait à l'état gazeux et sa présence, même en petites quantités, suffirait à amorcer la réaction inverse et, par suite, à réduire à néant la quantité d'acide fabriquée. La seule chose à laquelle l'on puisse songer, c'est à refroidir les chambres juste assez pour absorber la chaleur de vaporisation de l'acide sulfurique et précipiter celui-ci à l état liquide, tout en élevant assez la température à laquelle il se précipite pour obtenir de l'acide beaucoup plus concentré qu'on ne l'obtient généralement. Ces conditions se trouvent réalisées, en pratique, dans la tour de Glover qui fournit directement un acide de densité 1,75 contenant 80 $^0/_0$ de H^2SO^4. Le procédé moderne de production intensive des chambres est aussi un effort fait dans cette même direction ; non seulement on obtient une plus grande quantité d'acide, pour un même volume de chambre, mais on l'obtient plus concentré en raison de la température plus élevée qui y règne. Mais il convient de faire remarquer que tous les efforts que l'on pourrait encore tenter dans ce sens se heurteront à un obstacle naturel qui est la propriété que possède l'acide sulfurique quelque peu concentré de se combiner avec l'acide azoteux en donnant de l'acide nitrosulfonique, constituant les cristaux des chambres de plomb, en ralentissant considérablement la réaction. La tendance à obtenir de l'acide plus concentré par le procédé des chambres ne doit donc pas être poussée trop loin La stabilité de l'acide nitrosulfonique et par suite la possibilité de sa formation n'augmente pas seulement avec la concentration de l'acide, mais aussi avec l'élévation de température. Le même acide à 60° Bé qui fixe l'acide azoteux à froid, dans la tour de Gay-Lussac, sous forme d'acide nitrosulfonique, l'abandonne de nouveau dans la tour de Glover à une température de 100° plus élevée. Les inconvénients entraînés par la formation d'acide nitrosulfonique, en raison d'une trop grande concentration de l'acide sulfurique formé, peuvent donc être partiellement atténués en opérant à une température plus élevée. Et comme nous avons déjà vu qu'une température plus élevée accélère la réaction, et, par suite. augmente la production, nous arrivons à conclure qu'une chambre travaille d'autant plus rationnellement, en principe, que sa température est plus haute; car c'est alors qu'elle est en état de fournir beaucoup d'acide et de le donner plus concentré. La température maximum à laquelle on puisse opérer a pour limite le moment où, l'acide sulfurique devenant trop concentré, il enlève l'acide azoteux au mélange gazeux et forme de l'acide nitrosulfonique. Mais comme malgré cela la réaction s'accomplit très régulièrement dans la tour de Glover, on peut dire sans grande erreur que la température la plus élevée à laquelle le procédé des chambres marche encore bien est 130° *et que la concentration maximum de l'acide sulfurique alors* formé est 61° Bé soit 80 $^0/_0$ H^2SO^4.

Malheureusement, cet état idéal n'est atteint que dans la tour de Glover. Le mélange gazeux est tellement appauvri par la formation d'acide qui s'y effectue que, lorsque les gaz en sortent, l'état d'équilibre entre la réaction et la contre réaction correspondant à cette haute température et à cette concentration d'acide se trouve atteint. Par suite, la réaction s'arrête ; pour la ranimer, on doit laisser tomber la température. Ce résultat s'obtient de lui-même lorsque les gaz pénètrent dans la première chambre en raison de la forte déperdition de chaleur qui a lieu par ses parois en plomb. Mais un autre inconvénient apparaît alors ; les réactions reprennent leurs cours et comme le mélange gazeux est très pauvre en eau, et se trouve dans des conditions correspondant à la formation d'acide très concentré (60 à 61° Bé), ce même acide se précipite dans la chambre. Il fixe maintenant de l'acide azoteux, ce qu'il ne pouvait faire dans la tour de Glover en raison de la température élevée qui y règne ; il se forme des cristaux des chambres de plomb et, en peu de temps, le mélange gazeux se trouve tellement appauvri en azote qu'il ne peut plus se former d'acide sulfurique. A cet état de choses, il n'existe qu'*un* remède, c'est l'introduction d'eau.

La température à laquelle la réaction commence à s'effectuer diminue au fur et à mesure que les gaz s'appauvrissent par séparation d'acide sulfurique et l'on doit aussi diluer dans la même mesure l'acide sulfurique précipité de façon à s'opposer à la formation d'acide nitrosulfonique. La théorie exige que le procédé des chambres fournisse de l'acide de plus en plus étendu à mesure qu'il progresse, ce qui concorde d'ailleurs parfaitement avec la pratique industrielle. D'un autre côté, le fabricant d'acide sulfurique cherche à obtenir la plus grande quantité possible d'acide très concentré de façon à diminuer le prix de revient sans augmenter les frais d'installation.

La solution a été fournie par la marche intensive moderne. On modifie la composition du mélange réagissant de façon que la réaction s'effectue à plus haute température. Et comme on ne peut guère faire varier le rapport existant entre l'acide sulfureux, d'une part, et l'azote et l'oxygène, de l'autre, on y parvient en augmentant la teneur des gaz en oxyde azotique et acide azoteux, c'est-à-dire en ajoutant une grande quantité d'acide azotique.

Dans la marche intensive, on veille à ce qu'un même volume de chambre renferme toujours une grande quantité d'acide azotique en circulation, bien supérieure aux quantités employées autrefois. Sous la poussée de cette grande masse de produits nitreux, les molécules d'acide sulfureux se rencontrent plus fréquemment avec des molécules d'acide azoteux ; la chaleur dégagée par la réaction augmente ; la température s'élève ; la production d'acide sulfurique par mètre cube de chambre s'ac-

(1) *Journ. Chem. Soc. Ind.*, **1904**, p. 643.

croît. Tout le reste en découle naturellement : l'activité de la première partie des chambres étant accrue, la fin n'a plus rien à faire et devient froide ; pour l'occuper, on doit forcer la marche des fours à pyrites ou en installer de nouveaux. En raison de l'augmentation de la quantité d'acide azotique en circulation, les tours de Gay-Lussac et de Glover se montrent trop petites et l'on doit les agrandir. Une seule partie conserve ses dimensions primitives : la chambre de plomb qui est celle qui exige le plus d'emplacement et les plus grands frais d'installation. Cependant, elles produisent actuellement près de dix fois plus qu'autrefois.

Mais la marche intensive des chambres n'est pas elle aussi sans avoir ses inconvénients. Il n'est pas rare que la production des fours à pyrite ne puisse suffire à l'alimentation des chambres. Il peut arriver que l'acide sulfureux soit complètement transformé en acide sulfurique avant que les gaz ne soient parvenus à l'extrémité du système de chambres : le reste des chambres n'est pas seulement inutilisé comme on le croit généralement, il agit même défavorablement, car l'acide azoteux s'y transforme, en tout ou en partie, en peroxyde d'azote. D'après les expériences faites sur l'oxydation de l'oxyde azotique par un mélange d'azote et d'air à 10 °/₀ d'oxygène, on peut admettre que la transformation complète de Az^2O^3 en AzO^2 exige environ 5 minutes lorsqu'elle est effectuée par les gaz qui s'échappent des chambres de plomb, lesquels ne renferment que 6 °/₀ d'oxygène, mais dont la température est un peu plus élevée que celle de l'air. Ce fait ne présenterait pas d'autre inconvénient si ce peroxyde d'azote était facilement et complètement absorbé dans le Gay-Lussac sous forme d'acide azoteux et azotique. Les praticiens ont toujours affirmé que le peroxyde d'azote est plus difficilement absorbé par l'acide sulfurique que l'acide azoteux. Lunge (1) a toujours combattu cette opinion, mais les expériences décrites au chapitre III nous montrent que les techniciens ont ici parfaitement raison. Le peroxyde d'azote n'est pas aussi soluble que l'acide azoteux dans l'acide sulfurique concentré, ce qui donne lieu à une perte mécanique par non-absorption, laquelle est encore aggravée par une perte chimique, due à la décomposition partielle démontrée par ces mêmes expériences. Dans le cas de l'acide plus faible, tel que celui qui coule dans la tour de Gay-Lussac, la différence entre l'acide azoteux et le peroxyde d'azote doit être plutôt plus grande.

Une tour de Gay-Lussac, qui est exactement suffisante pour un système de chambres fonctionnant régulièrement, devient manifestement trop petite lorsque l'oxydation de l'acide sulfureux est terminée avant que ce gaz n'atteigne la fin de la dernière chambre, ce qui permet à l'acide azoteux de se transformer en peroxyde d'azote. La tour se remplit alors, sur toute sa longueur, de vapeurs rutilantes qui finissent par se dégager dans l'atmosphère. Ceci ne constitue que les pertes d'azote *visibles* ; il y a encore lieu de leur ajouter les pertes *invisibles* dues à la décomposition de AzO^2 en gaz inactifs qui sont probablement de l'azote et de l'oxygène ou de l'ozone.

Benker (2) a proposé d'éviter la formation du peroxyde d'azote dans la dernière chambre en y introduisant une nouvelle quantité de gaz de grillage. Cette idée n'est pas aussi peu digne d'attention que le pense Lunge.

Elle ne saurait être appliquée dans tous les cas, mais toutes les fois que la capacité productive des fours est trop petite par rapport à celle des chambres, elle peut donner de bons résultats

Il est naturellement préférable de construire les chambres et les fours dans un rapport tel que, dans la marche normale, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique soit terminée au moment précis où les gaz quittent la dernière chambre. Mais ce résultat ne peut être obtenu qu'en se mettant à l'abri de tout accident de fabrication, ce qui est d'autant plus difficile que les gaz ne mettent que 20 à 25 minutes pour traverser toute l'installation, tandis que l'on comptait autrefois de 3 à 5 heures. La formation de peroxyde d'azote et la perte d'azote qui en découle ne peuvent donc être évitées d'une façon certaine et durable.

A la vérité, il existe bien un moyen : c'est de tomber dans l'autre extrême et de construire les chambres si petites (ou de les alimenter de façon si intensive) que les gaz qui s'en échappent renferment toujours un peu d'acide sulfureux et par suite d'oxyde azotique.

Dans ces conditions, on est toujours assuré qu'il n'y aura pas formation de peroxyde d'azote, même si la production des fours de grillage vient à baisser fortuitement. Mais alors, on constate que les réactions s'effectuant dans les chambres se continuent dans la tour de Gay-Lussac, même en marche normale ; comme cet appareil est maintenu à basse température, la réaction :



$$(2b) \qquad OAz\begin{cases} OH \\ SO^2OH \end{cases} = AzO + H^2SO^4$$

c'est-à-dire la décomposition de l'acide nitrosisulfonique en oxyde azotique et acide sulfurique cesse d'avoir lieu. L'acide qui s'écoule de la tour est rouge, rendu mousseux par le dégagement d'oxyde azotique, c'est le *purple acid* de Divers. Avant que cet acide ait été introduit dans le Glover, il s'est dégagé une grande partie de l'oxyde azotique, laquelle est irrémédiablement perdue. Mais une partie de l'acide nitrosisulfonique peut déjà se décomposer dans la tour de Gay-Lussac elle-même. L'oxyde azotique mis en liberté ne trouve pas, en raison de la vitesse du courant gazeux, les 5 secondes qui lui sont nécessaires pour s'oxyder complètement dans une atmosphère aussi pauvre en oxygène ; il se dégage sous ce même état dans l'atmosphère et, dès qu'il arrive au contact de l'air, il se transforme en vapeurs rutilantes. Dans ce cas, la perte d'azote s'effectue sous forme d'oxyde azotique ; dans le cas précédent, elle avait lieu à l'état de peroxyde d'azote. Ici, la tour de Gay-Lussac est remplie d'un gaz incolore qui ne devient jaune qu'au contact de l'air, là, elle est remplie de gaz jaune qui ne peut se dissoudre dans l'acide. Dans le premier cas, la réaction a marché trop lentement, il est resté de l'acide sulfureux non

(1) *Handbuch*, p. 552.
(2) *Handbuch*, p. 553.

oxydé, les chambres sont trop petites. Dans le second cas, la réaction a marché trop vite, l'acide sulfureux a été prématurément oxydé, les chambres sont trop grandes. Vu de l'extérieur, le phénomène est le même : la tour de Gay-Lussac dégage des vapeurs jaunes. Ce n'est qu'une observation attentive qui apprend que ce fait peut avoir deux causes complètement différentes l'une de l'autre.

Les deux cas occasionnent des pertes importantes et le point moyen pour lequel l'oxydation de l'acide sulfureux se termine exactement à la fin des chambres et où la tour de Gay-Lussac ne dégage pas de vapeurs jaunes est sûrement le meilleur marché. La fin des chambres est toujours le point vulnérable de tout le système et l'on ne peut jamais réussir à suivre exactement cette marche parfaite d'une façon durable. La question qui se pose est donc de savoir quelle est l'erreur la plus faible puisqu'elles sont l'une et l'autre inévitables. Doit-on préférer construire les chambres un peu plus grandes, en courant le danger de perdre un peu de peroxyde d'azote, ou un peu plus petites en comptant avec la possibilité du dégagement d'un peu d'oxyde azotique ?

J'estime que cette dernière solution est la meilleure. Elle répond à la tendance actuelle de l'industrie qui est d'obtenir la plus grande production avec des frais d'installation aussi restreints que possible. Lunge dit à ce sujet : « Il est notoire que c'est dans les fabriques les mieux dirigées que les gaz s'échappant du Gay-Lussac prennent une coloration orangée en arrivant au contact de l'air, due surtout à l'oxyde azotique. La plupart des fabricants estiment que la non-apparition de ces fumées jaunes est un indice fâcheux ». Effectivement, cette disparition est un présage défavorable, car elle indique que la marche des chambres s'est modifiée pour se rapprocher de l'allure parfaite. Mais le terme intermédiaire ne tarde pas à être dépassé et l'on tombe dans une erreur plus grande que la première ; il se forme AzO^2 qui est mal absorbé dans la tour de Gay-Lussac. Mais, avant tout, on court le danger que le peroxyde d'azote se transforme en acide azoteux et acide azotique au contact de l'acide très faible contenu dans la dernière chambre et que ce dernier soit perdu pour le procédé si cet acide ne retourne pas à la tour de Glover.

Les praticiens préféreront toujours risquer de commettre la petite erreur plutôt que la grande. Mais peut-être est-il possible de les éviter toutes les deux. Nous avons vu, dans le chapitre IV, que l'acide nitrosisulfonique, le *purple acid*, qui apparaît facilement lorsque la fabrication est dirigée de façon que les gaz qui s'échappent dans l'atmosphère renferment un peu d'acide sulfureux non oxydé, est facilement oxydé par l'acide azotique, en liqueur fortement sulfurique, pour donner de l'acide nitrosulfonique stable. Pendant cette réaction, l'acide azotique est lui-même transformé en acide nitrosulfonique, transformation qu'il aurait d'ailleurs dû subir dans la tour de Glover avant d'entrer en activité. L'application de cette réaction serait très simple puisqu'il suffirait d'ajouter l'acide azotique destiné à compenser les pertes d'azote à l'acide passant dans le Gay-Lussac, au lieu de l'ajouter à celui qui passe dans le Glover comme on le fait actuellement. Un des autres avantages de cette façon de faire, c'est que les dernières traces d'acide sulfureux qui ne trouvent actuellement pas l'occasion de réagir, dans la tour de Gay-Lussac, avec l'acide azoteux pourraient ainsi être absorbés. Nous savons en effet, que l'acide sulfureux se combine facilement en solution fortement sulfurique avec l'acide azotique pour donner de l'acide nitrosulfonique.

Cette proposition présente l'avantage de pouvoir être appliquée par tous les fabricants d'acide sulfurique sans modification importante de leur installation. Peut-être apportera-t-elle à la théorie la confimation de la pratique.

En terminant, je dois adresser ici mes meilleurs remerciements à mon collaborateur, M. Köbner, qui m'a apporté son concours dévoué pour la réalisation de la partie expérimentale parfois très difficile.

Résumé.

Les faits qui découlent des recherches précédentes sont les suivants :

1. L'oxyde azotique mis au contact de l'oxygène se transforme rapidement en anhydride azoteux Az^2O^3 ; celui-ci s'oxyde lentement ensuite pour donner du peroxyde d'azote AzO^2 ou Az^2O^4. Le rapport approximatif des vitesses des deux réactions est celui de 1 à 100.

2. Dans l'atmosphère pauvre en oxygène des chambres de plomb, l'oxydation de l'oxyde azotique en anhydride azoteux exige environ 3 secondes ; l'oxydation ultérieure en peroxyde d'azote nécessite environ 5 minutes. Comme il est invraisemblable que les molécules Az^2O^3 aient le temps de se transformer en AzO^2 avant qu'elles n'aient rencontré une molécule SO^2, on doit admettre que l'oxyde d'azote qui réagit dans les chambres de plomb avec l'acide sulfureux est Az^2O^3.

3. On arrive à la même conclusion lorsqu'on étudie l'action de Az^2O^3 et Az^2O^4 sur SO^2 en présence de l'eau ; Az^2O^4 n'agit pas du tout, mais il se dissout en donnant $HAzO^3$ et $HAzO^2$ et ce dernier seul entre en réaction avec SO^2. Par suite, à l'aide d'une molécule Az^2O^3, on peut transformer plus d'acide sulfureux en acide sulfurique qu'avec une molécule AzO^2, bien que cette dernière soit plus riche en oxygène.

4. L'acide azoteux et les gaz dans lesquels il domine se dissolvent facilement et sans modification dans l'acide sulfurique concentré ; l'analyse de l'acide permet de connaître exactement leur composition. Par contre, l'anhydride azoteux n'est pas aussi facilement dissous par la soude et par l'eau ; il ne se forme pas exclusivement du nitrite, car une partie de Az^2O^3 se scinde en AzO et AzO^2 ; le premier se dégage sans être absorbé, tandis que le second se dissout en donnant un mélange équimoléculaire d'azotite et d'azotate.

L'erreur d'analyse qui en résulte est de 15 à 20 % pour l'anhydride azoteux pur ; en présence d'un gaz indifférent, elle s'abaisse jusqu'à 5 %.

5. Au contraire, le peroxyde d'azote et les gaz nitreux dans lesquels il domine se dissolvent facilement et régulièrement dans la lessive de soude en donnant un mélange équimoléculaire de nitrite et de

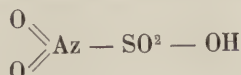
nitrate dont l'analyse indique exactement la composition du gaz. La dissolution du peroxyde d'azote dans l'acide sulfurique s'effectue difficilement ; elle est accompagnée d'une décomposition qui met de l'oxygène en liberté et donne lieu à des pertes d'azote.

6. La combinaison résultant de la dissolution de l'anhydride azoteux dans l'acide sulfurique que l'on dénommait autrefois *cristaux des chambres de plomb*, ne possède pas la constitution d'un acide nitrosisulfurique



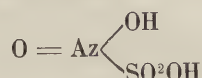
$$O = Az - O - SO^2 - OH$$

comme on l'admet aujourd'hui d'une façon assez générale. C'est l'acide nitrosulfonique



dans lequel le soufre est directement relié à l'azote.

7. L'action des réducteurs sur l'acide nitrosulfonique a pour effet d'introduire un atome d'hydrogène dans sa molécule en donnant l'acide nitrosisulfonique



Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur bleue ; dissous dans l'acide plus faible, il lui communique une couleur rougeâtre qui passe au violet intense par addition de quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre L'acide nitrosisulfonique est extrêmement instable et se décompose en oxyde azotique et acide sulfurique. Le dosage de l'azote dans le nitromètre de Lunge est basé sur sa formation et sa décomposition.

8. L'acide nitrosisulfonique engendre avec le cuivre et le fer des combinaisons analogues à des sels qui sont un peu plus stables que lui-même. La dissolution de ces sels dans l'acide sulfurique concentré ne fournit pas d'oxyde azotique par agitation avec du mercure, contrairement à la façon d'agir de l'acide nitrosisulfonique libre. En conséquence, l'azote ne peut être dosé au moyen du nitromètre dans les substances renfermant du cuivre ou du fer.

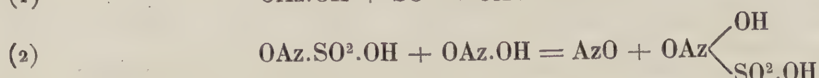
9 L'acide nitrosisulfonique se forme aussi par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique, mais seulement lorsque ce dernier a été préalablement scindé en acide azoteux et acide sulfurique. Sa formation n'a donc pas lieu par réduction de l'acide nitrosulfonique ; il se forme d'abord de l'acide nitrososulfonique $OAzSO^3H$, résultant de la condensation d'une molécule d'acide azoteux avec une molécule d'acide sulfureux. Ce corps réagit aussitôt avec une deuxième molécule d'acide azoteux pour donner de l'oxyde azotique et de l'acide nitrosisulfonique.

10. Les choses se passent exactement de la même façon dans la tour de Glover ; il se forme d'abord de l'acide azoteux aux dépens de l'acide nitrosulfonique, puis des acides nitroso et nitrosisulfoniques et finalement de l'oxyde azotique et de l'acide sulfurique L'oxyde azotique s'oxyde de nouveau à l'état d'acide azoteux qui réagit à nouveau avec de l'acide sulfureux pour fournir finalement de l'oxyde azotique et de l'acide sulfurique et ainsi de suite.

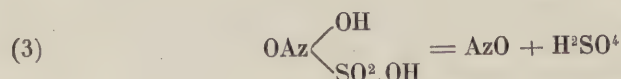
11. Ce même cycle de réactions s'effectue aussi dans les chambres de plomb. Le procédé des chambres, aussi bien que la formation d'acide sulfurique dans la tour de Glover est représenté par les quatre réactions suivantes :



(1) $OAz.OH + SO^2 = OAz.SO^2OH$



(2) $OAz.SO^2.OH + OAz.OH = AzO + OAz\langle^{OH}_{SO^2.OH}$



(3) $OAz\langle^{OH}_{SO^2.OH} = AzO + H^2SO^4$



(4) $2\,AzO + O + H^2O = 2\,OAz.OH.$

Parmi ces réactions, la première est réversible. Une fois qu'elle est effectuée, la seconde suit immédiatement. La troisième s'effectue d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. En marche anormale, notamment lorsque les réactions 1 et 2 se continuent dans la tour de Gay-Lussac à basse température, il peut arriver qu'elle reste plus ou moins incomplète. La quatrième réaction exige environ 3 secondes à la température ordinaire ; il est probable qu'elle s'effectue un peu plus rapidement dans les chambres où la température est plus élevée.

12. Toute cette théorie du procédé des chambres de plomb concorde, dans sa partie essentielle, avec celle que j'avais établie, il y a dix-huit, ans et que j'ai rénovée en 1904. La seule différence est que l'équation 2 primitive, que j'avais reconnu présenter une certaine incertitude (1), a dû être dédoublée en deux équations distinctes, 2 et 3, qui ont été, l'une et l'autre, démontrées exactes.

(1) *Monit. scientif.*, **1905**.

SUR L'INFLUENCE DES RÉSINES DANS LA DÉCOLORATION A LA LUMIÈRE DES VERNIS ALCOOLIQUES

Par **M. R. Namias.**

Les vernis colorés à base d'alcool sont en général constitués par une solution de résines dans l'alcool avec l'addition de couleurs d'aniline solubles dans l'alcool. Pour quelques couleurs, et surtout pour le jaune et l'orangé, on peut avoir des couleurs de nature végétale, comme la gomme gutte, le santal et quelques autres qui peuvent bien se prêter à fournir des vernis résistant à l'action de la lumière. Mais, pour la plus grande partie des vernis colorés qu'on exige dans le commerce, il est nécessaire d'avoir recours à des couleurs d'aniline solubles dans l'alcool, lesquelles permettent d'obtenir une plus grande vivacité de couleur et toutes les variétés et les nuances de teintes qu'on désire. J'ai essayé, pour la préparation de vernis de ce genre, les couleurs suivantes des maisons L. Cassella et Badische Anilin und Soda Fabrik :

Jaune	Jaune de cérasine, jaune métanile, auramine, acide picrique, crysoïdine
Rouge	Fuchsine, safranine, rhodamine
Bleu	Bleu Victoria et bleu Saïgon
Vert	Vert brillant et vert malachite
Violet	Violet de méthyle, indazine à l'alcool
Noir	Nigrosine à l'alcool.

De ces couleurs, les seules qui se sont montrées résistantes à la lumière sont : l'acide picrique et la nigrosine. Les autres se décolorent avec une rapidité relativement considérable, qui varie toutefois de l'une à l'autre.

Des vernis alcooliques à base de résine sandaraque (20 %) et térébenthine de Venise (2 %) colorés avec de l'auramine et de la cérasine pour le jaune, du bleu Victoria pour le bleu, du vert brillant pour le vert, de la safranine et de la rhodamine pour le rouge, étendus sur des feuilles de fer blanc, se montraient, après deux jours d'exposition au soleil intense, presque complètement décolorés.

En procédant à des expériences méthodiques, je remarquais un fait qui me semble assez important pour la pratique ; c'est-à-dire que l'action de la lumière est énormément augmentée par la présence de la résine, et que les différentes résines ne se comportent pas d'une manière égale dans le phénomène de la décoloration à la lumière.

Pour essayer l'influence de la résine, j'étendais sur le même verre le vernis alcoolique coloré et la solution simple de couleur dans l'alcool.

En exposant la plaque à la lumière, j'observais que quand la couche de vernis était complètement décolorée, la couche de couleur simple se présentait à l'œil comme n'ayant subi aucune modification.

Les différentes résines qu'on emploie pour la fabrication des vernis alcooliques n'ont pas la même influence dans la production de la décoloration à la lumière. J'ai essayé toutes les principales résines que l'on emploie ou que l'on pourrait employer pour la fabrication des vernis et précisément les gomme laque, sandaraque, dammar, mastic, élémi, colophane, myrrhe. De ces résines, la gomme laque et la myrrhe sont celles qui exercent le moins d'action, tandis que l'élémi et le mastic ont l'action la plus rapide.

La différence est bien remarquable et montre l'importance de préférer, dans la fabrication des vernis alcooliques, les résines les moins actives. Les trois résines : sandaraque, colophane et dammar ont une action moyenne, qui semble toutefois augmenter dans l'ordre où elles sont écrites.

Il est probable que l'action exercée par les résines est en même temps physique et chimique. Sans doute, un phénomène chimique d'oxydation doit intervenir dans la production du phénomène de décoloration, parce que, en couvrant avec un verre mince les plaquettes vernies, la décoloration est beaucoup retardée.

On pourrait penser que les résines, sous l'influence de l'air et de la lumière, dégagent en degré différent de l'ozone qui peut agir comme décolorant.

La propriété de s'oxyder à l'air en dégageant des petites quantités d'ozone est admise pour la térébenthine, mais on peut admettre que toutes les résines à un degré plus ou moins considérable peuvent produire le même phénomène, surtout en présence de la lumière.

Mais le fait aussi qu'en présence de résines capables de dégager de l'ozone sans action de la lumière (comme c'est précisément le cas avec la térébenthine) les couches colorées laissées à l'air, mais hors de la lumière, conservent indéfiniment la couleur primitive, montrent que quelque autre cause importante doit avoir une influence dans la production du phénomène

On sait que les substances douées de sensibilité à la lumière sont influencées exclusivement par les radiations qu'elles absorbent ; la modification chimique est intimement liée à l'absorption optique.

Or, les couleurs d'aniline sont, pour la plus grande partie, des substances sensibles à la lumière, mais la modification chimique qui se révèle précisément par la décoloration, ne peut se bien produire si les couleurs ne se trouvent pas dans un état tel que l'absorption optique s'opère d'une manière facile.

C'est pour cela que les grains infinitésimaux de couleur qui restent dans l'évaporation d'une simple solution alcoolique de couleur ressentent à un degré minime l'action de lalumière.

En dissolvant ces couleurs dans une couche transparente comme la couche de resine (elles se trouvent peut-être à l'état colloïdale), l'absorption des radiations lumineuses peut se produire à un degré beaucoup plus grand et ces radiations, agissant soit directement sur la couleur, soit indirectement sur la résine, peuvent produire une décoloration relativement rapide.

Les différentes couleurs d'aniline que j'ai indiquées ne se comportent pas de la même manière ; la décoloration se produit avec une rapidité différente, mais l'influence de chaque résine semble égale pour toutes les couleurs.

Je remarquerai enfin que la différence qu'on observe dans la rapidité de décoloration n'a pas absolument de rapport avec les spectres d'absorption des couleurs.

A PROPOS DE QUELQUES OBSERVATIONS SUR L'ANALYSE DES MINERAIS DE FER ET DES SCORIES

Par **M. R. Namias**

Dans le *Moniteur Scientifique* de janvier, page 18, M. D. Macri fait quelques observations sur la méthode que j'avais indiquée en 1905 (p. 279 du *Moniteur*), pour l'analyse des minerais de fer et des scories. A la fin, il donne une méthode d'analyse qui se rattache à celle que j'avais indiquée en 1892 (que j'ai rappelée en abrégé dans l'article mentionné). En effet j'indiquais alors de précipiter ensemble : oxyde de fer, d'aluminium et de manganèse par l'ammoniaque et le brome et de déduire du poids de précipité celui d'oxyde de fer et de manganèse. Mais je faisais remarquer dans mon article de 1905 que j'avais abandonné cette méthode à cause de l'ennui que provoque l'emploi du brome et de la difficulté qu'on trouve dans la précipitation complète du manganèse par cette voie, et par le fait encore qu'on suppose avoir dans le précipité calciné le manganèse sous forme de Mn^3O^4, tandis qu'il n'est jamais exactement sous cette forme.

D'autres avant moi ont bien prouvé que par calcination de MnO^2 on obtient des mélanges en proportion variable de Mn^2O^3 et Mn^3O^4.

Ma méthode dont l'emploi s'est étendu déjà dans quelques usines d'Italie, n'a aucun de ses inconvénients ; elle est non seulement plus exacte, mais plus rapide que l'autre méthode.

M. Macri dit qu'il y a des pertes car il est impossible d'avoir encore tout le précipité après la porphyrisation. Mais c'est précisément pour cela que j'ai dit de tenir compte de ces pertes ; comment ? Simplement en pesant après la porphyrisation.

Il dit en outre : l'alumine ne se dissout pas dans l'acide après la calcination ; je le sais bien mais je n'en ai pas besoin, car c'est le fer que je dois doser, et celui-ci se dissout toujours complètement en laissant l'alumine blanche.

MÉTALLURGIE

Appréciation de la valeur du coke métallurgique.

Par **M. Oscar Simmersbach.**

(*Stahl und Eisen*, XXIV, p. 157.)

La quantité de fonte produite en Allemagne est de beaucoup supérieure à celle que l'on y consomme. Cette situation s'aggrave particulièrement depuis quelques années ; en 1902 la production a été double de la consommation. Elle a pour conséquence la nécessité d'abaisser de plus en plus le prix de revient de manière à pouvoir exporter à l'étranger avec profit

Le combustible joue un rôle important à ce point de vue ; ses propriétés et son utilisation rationnelle possèdent une grande importance pour la fabrication de la fonte et son emploi pour la production d'objets moulés.

Le coke employé en métallurgie doit posséder à la fois certaines propriétés physiques et certaines propriétés chimiques. Il doit tout d'abord posséder une certaine densité, indice de sa résistance à l'écrasement ; cette dernière est en relation avec la dureté de la substance du coke lui-même constituant les parois de ses nombreux pores. Le coke dur est plus avantageux, car il donne beaucoup moins de menu et de poussier lors des fréquentes manipulations qu'il a à subir : chargements, déchargements, introduction dans le haut fourneau. La proportion de poussier ne doit pas dépasser 6 % pour un coke de bonne qualité ; si cette proportion est dépassée il en résulte une perte d'argent sensible car le poussier ne peut être utilisé que pour le chauffage des foyers de chaudières avec arrivée d'air en dessous ou pour la cuisson des briques.

On peut aisément calculer la perte résultant de la production du poussier au moyen des données suivantes. La production de 100 tonnes de fonte consomme 120 tonnes de coke valant environ 32 francs rendu, y compris frais de déchargement et divers, chaque pour cent de poussier représente donc une perte de $\frac{120 \times 32}{100} = 38$ fr. 40.

Pour un établissement comprenant trois hauts fourneaux produisant 100 tonnes par jour, chaque pour cent de poussier représente une perte annuelle de plus de 40 000 francs.

Cette perte directe n'est pas malgré tout la plus sensible pour le métallurgiste qui possède d'autres raisons plus importantes encore pour apprécier l'importance de la résistance à l'écrasement du combustible qu'il emploie. La marche descendante des charges accumulées dans le haut fourneau exige un coke aussi résistant que possible, de façon à ce qu'il supporte sans se désagréger le frottement et la pression des autres éléments composant la charge. Un coke trop tendre ne tarde pas à se fragmenter sous l'influence de ces efforts mécaniques et la charge se tasse de plus en plus, opposant une résistance considérable au passage des gaz. Il en résulte souvent des perturbations graves dans la marche du haut fourneau et une diminution sensible dans sa production, surtout si les machines soufflantes ne peuvent vaincre dès le début l'augmentation de résistance opposée par la charge. Cette résistance est encore plus grande dans les hauts fourneaux de construction moderne en raison du soufflage plus énergique et du peu de temps que les charges y séjournent.

Il en résulte des pertes d'argent d'autant plus grandes car les inconvénients graves et les perturbations profondes déjà signalés ne peuvent être évités que par l'emploi exclusif du coke entier.

On admet fréquemment que le coke employé doit être d'autant plus dur que le haut fourneau est plus élevé. Ce raisonnement est sans fondement, car la charge résultant de l'accumulation du minerai et du coke n'est jamais assez considérable pour écraser celui-ci.

Si l'on admet qu'un mètre cube de coke pèse 1 000 kilogrammes et 1 mètre cube de mélange de minerai et de calcaire 1 800 kilogrammes et que l'on emploie trois parties en poids de ce dernier mélange pour une partie de coke, on peut aisément calculer la densité moyenne de la colonne de matières entassées dans le haut fourneau.

450 kilogrammes de coke	1,00 mètre cube
1 350 » de minerai et calcaire	0,75 »
Total	1,75 mètre cube

Un mètre cube du mélange pèse 1 028 kilogrammes. Si la hauteur du haut fourneau est de 30 mètres, un mètre carré de surface à la base reçoit une charge de 30 × 1028 = 30 840 kilogrammes, c'est-à-dire un peu plus de 308 grammes par centimètres carré. Cette charge est environ 300 fois plus faible que celle qui correspond à la résistance à l'écrasement des plus mauvaises qualités de coke métallurgique. D'après nos propres expériences (1) le coke de la Ruhr préparé avec une houille maigre a une résistance de 80 à 115 kilogrammes par centimètre carré, le coke de houille demi-grasse 120 à 160 kilogrammes et le coke préparé avec la meilleure qualité de houille grasse 175 kilogrammes par centimètre carré.

(1) Voir l'ouvrage de l'auteur : *Grundlagen der Koks-Chemie*, p. 81 et 82.

Le coke tendre présente outre les inconvénients déjà signalés celui d'être beaucoup plus facilement oxydable (jusqu'à six fois plus) que le coke dur par le gaz carbonique ascendant suivant la réaction $CO^2 + C = 2CO$.

Cette réaction a pour conséquence une perte sensible de combustible et un abaissement considérable de température de la région ou elle s'effectue. Ces perturbations ont une répercussion directe sur la qualité de la fonte obtenue et sur la marche du haut fourneau (1).

On conçoit aisément que dans ces conditions nombre de métallurgistes sacrifient la question de la pureté du coke qu'ils achètent à sa résistance à l'écrasement de manière à éviter de façon certaine toutes ces perturbations.

On préfère souvent des cokes renfermant une proportion élevée de cendres à d'autres qui en renferment moins mais qui ne présentent pas la dureté voulue. La proportion de cendres et leur composition chimique exercent une influence sur la dureté du coke.

On prépare certaines qualités de coke dur en ayant soin de tasser fortement au préalable le charbon employé à leur fabrication. Cette façon de procéder fournit un coke moins poreux que le coke ordinaire, ce qui présente des avantages pour certaines applications mais des inconvénients pour d'autres. Lorsque le coke n'est employé que comme combustible, dans un cubilot par exemple, et que l'on cherche à réaliser aussi exactement que possible la réaction $C + 2O = CO^2$, le manque de porosité ne présente aucun inconvénient. Mais dans le haut fourneau le coke doit servir à la fois de combustible et de réducteur ; il est nécessaire de produire de l'oxyde de carbone, ce qui nécessite une quantité double d'oxygène pour une même quantité de carbone. Le coke dense préparé avec du charbon tassé occupant un volume moindre à poids égal que le coke ordinaire offre une plus faible surface que ce dernier à l'action de l'air injecté. L'oxygène se trouvant en excès par ce fait qu'il ne peut exercer son action que sur la surface extérieure du coke et ne peut pénétrer dans toute sa masse par les pores, la formation du gaz carbonique est considérablement facilitée. Il ne s'agit pas ici d'une simple explication hypothétique; il a été effectué toute une série d'essais aux hauts fourneaux de Connemaugh (U. S. A.) les uns avec du coke poreux, les autres avec du coke dense. D'après Fulton (2), l'emploi du coke dense entraîne une diminution de production de 11 %, toutes choses égales d'ailleurs.

Ces graves inconvénients peuvent être partiellement évités en alimentant les hauts fourneaux chargés de coke dense avec de l'air plus chaud et sous pression plus élevée. L'air contient d'autant moins d'oxygène dans un volume donné, qu'il est plus chaud ; cette circonstance favorise la prédominance du carbone et par suite la formation de l'oxyde de carbone. D'autre part, l'air a d'autant plus de tendances à pénétrer dans les pores du coke qu'il est sous pression plus considérable. Mais l'obtention de l'air sous pression plus élevée nécessite une dépense de force plus élevée, c'est-à-dire finalement une augmentation des frais de fabrication.

Les techniciens qui cherchent à augmenter la résistance du coke à l'écrasement par compression préalable du charbon employé ne doivent pas perdre de vue l'importance que possède la porosité du coke. Si l'on compare deux cokes possédant la même résistance et des porosités inégales, le coke le plus compact mérite la préférence pour l'alimentation d'un cubilot. Au contraire, le coke le plus poreux sera le plus avantageux au point de vue de la quantité consommée par un haut fourneau.

La détermination de la valeur d'un coke a pour base les données fournies par l'analyse chimique. On se borne généralement à déterminer la proportion d'humidité et celle de cendres, car ces éléments sont sujets à de grandes variations et font varier considérablement la valeur du combustible. Non seulement ils ne fournissent pas de calorique mais ils en consomment et ils sont payés au prix du combustible lui-même. Une bonne qualité de coke pour haut fourneau ne doit pas renfermer plus de 9 % de coke et exceptionnellement 10 %. Le charbon mal lavé fournit fréquemment du coke renfermant 12 et même 14 % de cendres. Voici un petit calcul qui permettra de se rendre compte des pertes occasionnées par l'alimentation d'un haut fourneau avec un combustible aussi chargé en cendres.

Un haut fourneau produisant 100 tonnes de fonte brut par 24 heures, consomme environ 120 tonnes de coke. Si l'on admet que celui-ci renferme 7 % de cendres le haut fourneau doit fondre et scorifier $120 \times 0{,}07 = 8{,}4$ t. de cendres par jour. Ces cendres renferment en moyenne 45 % de silice, 30 % d'alumine et 5 % de chaux et de magnésie, soit au total 80 % de constituants scorifiables c'est-à-dire par jour,

$8{,}4 \times 0{,}45 = 3{,}78$ tonnes de silice
$8{,}4 \times 0{,}30 = 2{,}52$ » d'alumine
$8{,}4 \times 0{,}05 = 0{,}42$ » chaux et magnésie

La scorification de la silice et de l'alumine exige au total $(3{,}78 + 2{,}52)\,\frac{51}{49} = 6{,}56$ t. de chaux. Or, il s'en trouve 0,42 t. dans les cendres, il reste donc encore à fournir 6,14 t. de chaux correspondant à 11,05 de calcaire $CaCO^3$ et 12 tonnes de calcaire à 3 % d'impuretés.

Si l'on admet que le calcaire revienne à 4 fr. 35 la tonne, rendu à l'établissement, les 12 tonnes représentent une valeur de $12 \times 4{,}35 = 52$ fr. 20.

Le calcaire renfermant 57 % de chaux CaO et les cendres 80 % de matières scorifiables, la quantité de cendres produite chaque jour fournit :

$(8{,}4 \times 0{,}80) + (12 \times 0{,}57) = 13{,}56$ tonnes de scories

et

$12 \times 0{,}43 = 1{,}16$ » de gaz carbonique

(1) Voir à ce sujet : *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 212 et 291, **1902**, p. 267 et 294.
(2) *Iron*, **1884**, N° 602.

La fusion de la scorie et l'élimination du gaz carbonique exigent une certaine quantité de carbone que nous calculerons d'après les données de Osann (1), la température de l'air insufflé étant 600°.

Fusion de la scorie	13,56 × 0,16 = 2,16 tonnes
Elimination de gaz carbonique CO^2	5,11 × 0,29 = 1,49 »
Total . .	3,65 tonnes

Cette quantité de carbone est contenue dans 4,2 t. de coke (à 7 % de cendres et 87 % de carbone). Le coke valant 32 francs la tonne il en résulte une dépense de 42 × 32 = 134 fr. 40.

La présence de 7 % de cendres dans le coke employé a donc entraîné une dépense de

Chaux pour scorification	52 fr. 20
Coke pour fusion	134 40
Total	186 fr. 60

La quantité de cendres produite par un haut fourneau consommant 120 tonnes de coke par jour augmente de 1,93 t. pour chaque pour cent de cendres contenu dans le coke. La consommation de coke s'élève chaque fois de 0,67 t et les frais de fabrication de la fonte sont augmentés de 28 fr. 85 pour l'ensemble calcaire et coke.

TABLEAU I

Influence de la teneur en cendres du coke

Proportion de cendres en % contenues dans le coke	Chaux nécessaire pour la scorification des cendres		Quantité de scories formées (tonnes)	Coke nécessaire pour la fusion		Frais totaux (francs)
	Tonnes	Valeur (francs)		Quantité (tonnes)	Valeur (francs)	
7	12,00 × 4,35	= 52,20	13,56	4,20 × 32	= 134,4	186,60
8	13,70	= 59,60	15,49	4,87	= 155,85	215,45
9	15,40	= 67,00	17,42	5,54	= 177,30	244,30
10	17,10	= 74,40	19,35	6,21	= 198,75	273,15
11	18,80	= 81,80	21,28	6,88	= 220,20	302,00
12	20,50	= 89,20	23,21	7,55	= 241,65	330,85
13	22,20	= 96,60	25,14	8,22	= 263,10	359,70
14	28,90	= 164,00	27,07	8,89	= 284,55	388,55

(7 à 14 :) Composition des cendres SiO^2 45 % Al^2O^3 30 % ; CaO + MgO 5 % 94 % de carbone dans le coke exempt de cendres.

Un établissement métallurgique produisant 300 tonnes de fonte par jour subit une perte annuelle de 125 000 francs par l'emploi de coke renfermant 4 % de cendres et de 187 500 francs par l'emploi de coke à 6 % de cendres. Cette dépense représente seulement les frais occasionnés par la scorification et la fusion des cendres ; nous ne tenons pas compte des frais supplémentaires occasionnés par l'enlèvement de l'excédent de scories (34 tonnes au lieu de 23) frais qui comprennent une main-d'œuvre supplémentaire et une usure plus considérable de matériel.

L'addition d'un excédent de calcaire a pour conséquences l'enrichissement des gaz de haut fourneau en gaz carbonique et par suite la diminution de leur pouvoir calorifique. La température des chaudières et des récupérateurs de chaleur se trouve abaissée, et par suite celle de l'air envoyé dans le haut fourneau. Ces faits entraînent le premier la consommation d'une certaine quantité de houille pour la production de la vapeur nécessaire, le deuxième, celle d'une plus grande quantité de coke dans le haut fourneau. Enfin et comme dernière conséquence la scorification des cendres du coke et la combustion de l'excès de coke nécessaire de ce fait exige une certaine quantité d'air qui n'est pas utilisé pour la production de la fonte.

La proportion de cendres contenue dans le coke employé pour la fonderie joue un rôle beaucoup moins important. La perte occasionnée n'est que de 15 à 20 % des chiffres donnés dans le tableau I ; cette perte est malgré tout sensible, surtout dans les années où les circonstances sont peu favorables. Mais le point délicat ne se trouve pas là ; le cubilot fournit non un produit brut comme le haut fourneau mais un produit fini et il importe que la fonte ne puisse fixer d'éléments nuisibles à ses qualités en les empruntant aux scories. La quantité de scories ne doit pas dépasser 5 % du poids de la fonte pour éviter toutes perturbations et tous inconvénients. C'est pour ces raisons que le coke de fonderie est d'autant plus apprécié qu'il contient moins de cendres ; 6 % est la limite pour le coke de bonne qualité et 7 % est un maximum qui ne doit pas être dépassé.

La proportion d'humidité influence considérablement le pouvoir calorifique du coke. Non seulement la proportion d'eau diminue celle de carbone, mais elle exige pour sa vaporisation une certaine quantité de chaleur. Cette eau exige le quart de son poids de coke dans le cubilot et le cinquième dans les hauts fourneaux alimentés d'air à 600°. En outre, la proportion d'eau contenue dans les gaz de haut fourneau se trouve augmentée et leur pouvoir calorifique diminué.

La quantité de coke nécessaire pour la production de 100 tonnes de fonte, augmente de 1/3 de tonne pour chaque centième d'humidité contenue, l'air introduit étant à 600°. Si l'on produit de la fonte pauvre en silicium l'augmentation n'est que de 1/4 de tonne.

(1) Osann. — *Stahl und Eisen*, **1902**, p. 1103.

Nous avons calculé les frais occasionnés par la proportion d'humidité contenue dans le coke dans le cas d'un haut fourneau produisant 100 tonnes de fonte par jour avec 120 tonnes de coke. Si l'on suppose 2 % d'humidité contenue, la quantité d'eau à évaporer est de 120 × 0,01 = 2,4 t. exigeant 2,4 × 0,2 = 0,48 t. de carbone, soit 0,571 t. de coke renfermant 10 % de cendre et 84 % de C.

TABLEAU II

Influence de l'humidité du coke

Proportion d'humidité	Quantité de coke nécessaire pour évaporer l'eau		Proportion d'humidité	Quantité de coke nécessaire pour évaporer l'eau	
	Tonnes	Valeur		Tonnes	Valeur
2	0,571 × 32	18,25	8	2,462 × 32	78,80
3	0,867	27,75	9	2,805	89,75
4	1,170	37,44	10	3,158	101,05
5	1,481	47,39	11	3,520	112,65
6	1,800	57,60	12	3,892	124,55
7	2,127	68,05			

Ce tableau montre toute l'importance que l'on doit attacher à employer du coke aussi sec que possible. Si nous reprenons l'exemple d'un groupe de hauts fourneaux produisant 300 tonnes de fonte par jour, la perte annuelle occasionnée par l'emploi de coke à 4 % d'humidité s'élève à 45 000 francs et à 90 000 francs si l'on emploie du coke à 8 % d'humidité.

Les fours à coke employés actuellement ne nécessitent qu'un temps de plus en plus restreint pour la distillation des produits volatils ; il arrive très fréquemment que l'extraction du coke et son extinction s'effectuent de nuit. On ne saurait assez veiller à ce que l'extinction s'effectue avec le moins d'eau possible uniformément répartie, car le coke paraît demeurer plus longtemps incandescent dans l'obscurité nocturne, ce qui amène souvent à employer plus d'eau qu'il ne serait strictement nécessaire. Un coke de bonne qualité ne doit pas renfermer plus de 2 à 4 % d'eau et l'on trouve fréquemment aujourd'hui des produits industriels en renfermant jusqu'à 10 et 12 %.

Tandis que les cendres et l'humidité agissent directement sur la valeur du coke en diminuant la proportion de combustible réel, l'inconvénient inhérent à la présence du soufre se manifeste d'une façon différente. Si nous prenons par exemple un coke contenant 0,8 % de soufre employé à raison de 120 tonnes par jour pour la production de 100 tonnes de fonte, la quantité de soufre à scorifier est de 120 × 0,8 = 960 kilogrammes, laquelle consomme 0,96 × 3,5 = 3,36 t. de calcaire à 97 % de $CaCO^3$ valant, à raison de 4 fr. 35 la tonne,

$$3{,}36 \times 4{,}35 = 14 \text{ fr. } 60.$$

Cette scorification fournit 3,36 × 0,57 + 0,96 = 2,875 t. de scories et 3,36 × 0,43 = 1,445 t. de gaz carbonique.

Elle exige une certaine quantité de carbone que l'on calcule comme précédemment, la température de l'air étant de 600°.

Fusion de la scorie.	2,875 × 0,16 = 0,460	tonne
Elimination de gaz carbonique CO^2. . . .	1,445 × 0,29 = 0,419	»
Total . .	0,879	tonne

Le coke valant 32 francs la tonne et contenant 84 % de carbone cette opération entraîne une dépense de 1,046 t. à 32 francs = 33 fr. 50.

Le tableau suivant permet de se rendre compte de la dépense entraînée par chaque millième de soufre contenu dans le coke.

TABLEAU III

Influence de la proportion du soufre

Proportion de soufre %	Calcaire nécessaire pour la fixation de S		Coke nécessaire pour la fusion de la scorie		Frais totaux (francs)
	Quantités (tonnes)	Valeur (francs)	Tonnes	Francs	
0,8	3,36 × 4,35	= 14,60	1,046 × 32	= 33,50	48,10
0,9	3,78	= 16,45	1,177	= 37,70	54,15
1,0	4,20	= 18,25	1,308	= 41,78	60,05
1,1	4,62	= 20,10	1,438	= 45,96	66,05
1,2	5,04	= 21,95	1,569	= 50,15	72,10
1,3	5,46	= 23,80	1,699	= 54,40	78,15
1,4	5,88	= 25,65	1,830	= 58,60	84,25
1,5	6,30	= 27,50	1,960	= 62,76	90,25
1,6	6,72	= 29,25	2,091	= 65,95	96,20
1,7	7,14	= 31,10	2,222	= 71,15	102,25
1,8	7,56	= 32,95	2,253	= 75,30	108,25
1,9	7,98	= 34,80	2,484	= 79,50	114,30
2,0	8,40	= 36,54	2,615	= 83,65	120,20
2,25	9,45	= 38,40	2,942	= 87,85	126,25
2,50	10,50	= 40,25	3,269	= 92,00	132,25

Les inconvénients de la présence du soufre sont beaucoup moins importants que ceux dus aux cendres. Cependant ils ne sauraient être négligés. La fonte obtenue avec du coke renfermant 1,6 °/₀ de soufre revient 0 fr. 45 plus cher par tonne que celle obtenue avec du coke à 0,8 °/₀ de soufre ; si le coke renferme 2,5 °/₀, le prix de revient est élevé de 1 franc par tonne. Pour un établissement produisant 300 tonnes de fonte par jour, cela représente 50 à 85 000 fr. de dépenses de plus par an. Ceci montre combien est différente la situation économique des producteurs de fonte suivant la région dans laquelle ils sont placés. La Westphalie dont le coke renferme en moyenne 1,1 °/₀ de soufre est mieux placée que la Silésie dont le coke renferme jusqu'à 2 °/₀ (Waldenburg 1,8 °/₀ ; Ostrau 1,4 °/₀). L'industrie métallurgique de la Russie méridionale emploie des cokes renfermant 1,75 à 2,5 °/₀ de soufre, tandis que le plus redoutable de tous les concurrents, l'Angleterre, emploie des cokes renfermant moins de 1 °/₀ de S. Les Etats-Unis d'Amérique sont les plus favorisés sous ce rapport ; ils possèdent des cokes renfermant très peu de soufre, moins encore que nos meilleures qualités de coke pour fonderie.

Mais le principal inconvénient du soufre apporté par le coke c'est qu'il n'est pas soumis à l'action de la température à mesure que la charge descend, comme c'est le cas du soufre apporté par le minerai ou par le calcaire. Il parvient jusqu'au niveau des tuyères où il rencontre le fer liquide et s'y combine avec facilité en raison de sa grande affinité pour ce dernier [1]. Il suffit d'une très légère modification dans la composition des scories, leur teneur en silice, le degré de température ou de compression de l'air pour que le fer fixe d'importantes quantités de soufre. C'est en raison de ce fait que l'emploi de coke riche en soufre est aussi délicat. La basicité de la scorie devient insuffisante pour fixer tout le soufre dès que sa proportion dépasse 1,5 °/₀. Dans ce cas, il est nécessaire d'augmenter la quantité de scories, ce qui entraîne une diminution de production du haut fourneau et, par suite, une augmentation du prix de revient de la fonte [2].

Dans le cas d'un coke contenant une proportion normale de soufre, il suffit de 5 à 600 kilogrammes de scories par tonne de fonte pour éviter que celle-ci ne fixe ce métalloïde si nuisible. Dans le cas d'un coke renfermant plus de 1,5 °/₀ de soufre il faut au moins 800 kilogrammes de scories, 900 à 1 000 kilogrammes pour une teneur supérieure à 2 °/₀ et 1 000 à 1 200 kilogrammes pour 2,5 à 3 °/₀ de soufre, le tout rapporté à une tonne de fonte. La plus haute teneur en soufre acceptable pour un coke métallurgique employé au haut fourneau est de 3 à 3,5 °/₀. Dans ces conditions, la production est inférieure de 20 à 30 °/₀ à ce qu'elle serait avec un coke de pureté normale.

Le coke employé au cubilot pour la coulée d'objets divers doit être aussi pauvre que possible en soufre ; cet élément est celui dont la présence est à bon droit la plus redoutée. La plus grande partie peut être entraînée dans les scories au moyen d'une addition de calcaire convenablement calculé. Mais il y a une limite étroite au dessus de laquelle la scorie devient trop difficilement fusible, obstrue le trou de coulée et ne peut être écoulée que difficilement, ce qui rend la marche du four très irrégulière. Il y a lieu de tenir compte que la plupart des fonderies ne possèdent pas de laboratoire leur permettant de remédier à une augmentation correspondante de la proportion de calcaire à ajouter. C'est pour ces raisons que le coke de fonderie doit renfermer le moins possible de coke tout d'abord et ensuite contenir une proportion aussi constante que possible de cet élément. La crainte qu'inspire le soufre aux praticiens vient surtout de ce qu'ils n'en connaissent pas la proportion ; si chaque livraison de coke était accompagnée d'un bulletin d'analyse l'indiquant, il leur serait très facile de se rassurer sur ce point. Il est bien évident qu'il est plus dangereux d'employer un coke pauvre en soufre avec une quantité insuffisante de calcaire qu'il ne l'est d'employer un coke contenant une forte proportion de cet élément avec une scorie suffisamment basique. Certains fondeurs américains exigent que le coke qu'ils emploient ne renferme pas plus de 0.01 °/₀ de soufre ; cette exigence est beaucoup trop exagérée. On peut employer le coke renfermant jusqu'à 0,075 °/₀ de soufre pour le moulage d'objets en fonte de bonne qualité (moulage en coquille). On ne doit pas oublier que l'on peut employer au cubilot du coke renfermant jusqu'à 2 °/₀ de soufre si l'on a soin d'ajouter environ 1 °/₀ de minerai de manganèse [3]. Cette addition entraîne une dépense supplémentaire, mais la fonte obtenue ne fixe pas de soufre. Le manganèse métallique fixe très activement le soufre [4] et le sulfure de manganèse formé se dissout aisément dans les silicates fondus ; de plus, il se solidifie plus aisément que la fonte en raison de son point de fusion élevé. Les cokeries qui n'ont à leur disposition que du charbon riche en soufre ont intérêt à le mélanger d'une petite proportion de minerai de manganèse de façon à obtenir un coke dans lequel le soufre se trouve sous une forme neutre et non nuisible. Un tel coke est aussi bien propre à la fonderie qu'au haut fourneau et a acquis une plus grande valeur.

Les autres composants du coke n'ont aucune influence sur les conditions économiques de son emploi. Cependant les hauts-fourneaux qui produisent des fontes hématites ou des fontes Bessemer pour usages spéciaux doivent tenir compte de la proportion de phosphore. Les cokes renfermant 0,02 à 0,03 °/₀ de phosphore tels que ceux du bassin de la Ruhr ou 0,05 (Ostrau) ne peuvent pas être employés pour la production de fontes pauvres en phosphore.

En ce qui concerne l'analyse du coke, il est nécessaire de rappeler toute l'importance que l'on doit attacher au prélèvement d'échantillon moyen. Chacun des fragments de coke provenant de la fragmentation des gâteaux tels qu'on les extrait du four est beaucoup plus riche en cendres à sa surface extérieure qu'à l'intérieur. Ces mêmes portions sont naturellement plus riches en soufre et en phosphore, tandis qu'elles sont plus pauvres en humidité. De plus, les parties internes sont beaucoup moins résistantes à l'écrasement que les parties superficielles. On a donc tendance à prélever une plus forte proportion de portions internes si l'on se borne à prendre de petits fragments et à obtenir des chiffres

(1) Sur la proportion du soufre contenu dans le coke *Stahl und Eisen*, **1898**, n° 1.
(2) *Stahl und Eisen*, **1903**. Voir aussi *Moniteur Scientifique*, mémoire suivant.
(3) *Stahl und Eisen*, **1902**, p. 416 ; **1903**, p. 1134.
(4) Mn + S = 45 cal. 6 ; Fe + S = 24 cal.

correspondant à un coke plus pur qu'il ne l'est en réalité. Pour obtenir une moyenne exacte il faut prendre des morceaux de coke entiers (1).

Si l'on rapproche les données des tableaux I, II et III on peut obtenir une formule générale permettant de calculer la valeur spécifique x d'un coke connaissant sa composition en se basant sur la valeur moyenne de 32 francs par tonne.

1 %	de cendres en plus ou en moins représente une variation de			24 fr. 05	par 100 tonnes de coke
1 »	d'humidité	»	» »	»	7 fr. 90	»
0,1 »	de soufre	»	» »	»	5 fr. 05	»

$$x = a \pm \left(\frac{b\;24{,}05 + c\;7{,}90 + d\;5{,}05 + e\;\frac{a}{100}}{100} \right)$$

expression dans laquelle

a) est le prix de la tonne de coke normal avec 9 % de cendres, 4 % d'humidité, 1 % de soufre et 6 % de poussier
b) différence algébrique de la teneur en cendres réelle avec . . . . 9 » »
c) » » » » en humidité réelle avec . . . . 4 » »
d) » » » » en millièmes en S . . . . 0,1 » »
e) » » de la proportion réelle de poussier et la proportion normale de. 6 » »

Voici un exemple d'application de cette formule. Supposons que le coke normal, défini comme ci-dessus, vaille 32 francs la tonne ; un coke renfermant 12 % de cendres, 10 % d'humidité, 1,7 % de soufre et 9 % de poussier vaudra

$$x = 32 - \left(\frac{3.\;24{,}05 + 6.\;7{,}90 + 7.\;5{,}05 + 3{,}32}{100} \right)$$

soit

$$32 - 2{,}50 = 29 \text{ fr. } 50 \text{ la tonne}$$

Prenons encore l'exemple d'un coke renfermant 7 % de cendres, 0,8 % de soufre et 4 % de poussier. Sa valeur réelle est de

$$x = 32 + \left(\frac{2.\;24{,}05 + 1.\;7{,}90 + 2.\;5{,}05 + 2{,}32}{100} \right)$$

soit

$$32 + 1{,}30 = 33 \text{ fr. } 30$$

La considération de toutes les données qui précèdent est de nature à inspirer aux métallurgistes la conviction qu'il est absolument nécessaire de baser l'estimation de la valeur d'un combustible sur la connaissance de sa composition chimique. Cette donnée seule peut permettre de se faire une idée juste sur ce point d'où dépend toute l'économie de n'importe quel procédé métallurgique.

Il suffira de s'inspirer de ce qui se fait actuellement pour les pyrites dont le prix d'achat se déduit de la proportion de matières inertes et de celle du soufre. Nous ne doutons pas que les producteurs et les consommateurs ne se mettent d'accord à ce sujet, d'ici quelques années, pour le plus grand bien de leurs intérêts réciproques.

Sur l'emploi de combustibles riches en soufre dans les hauts fourneaux.

Par **M. O. Simmersbach.**

(*Stahl und Eisen*, vol. XXIII, p. 163.)

Bien que la face chimique et thermochimique des phénomènes de fusion qui ont lieu dans le haut fourneau ne soit pas encore complètement éclaircie, on sait conduire, à l'heure actuelle, le travail du haut fourneau bien autrement qu'on ne le faisait auparavant.

Le manque de minerais de fer purs et la consommation de plus en plus grande de fonte ont forcé les usines sidérurgiques à employer des quantités sans cesse croissantes de minerais souillés par la présence de corps nuisibles. La peur du soufre, le plus grand ennemi de la fonte, a complètement disparu, à tel point que maintenant on construit jusqu'à des hauts fourneaux uniquement destinés à l'utilisation des matières premières inférieures, telles les pyrites grillées.

Les matières premières riches en soufre ont, il est vrai, l'avantage d'appartenir au groupe de minerais de fer facilement réductibles, de sorte que les combinaisons sulfurées éprouvent des modifications déja sous l'influence des gaz qui s'élèvent pendant l'abaissement de la fournée. Il s'en suit que leur soufre est plus facilement éliminé que dans le cas de minerais difficilement réductibles, qui, avant d'être employés doivent, dès lors, être grillés au préalable, ou dans celui de combustibles riches en soufre. Le soufre de ces derniers arrive directement en contact avec le fer liquide. C'est pour cela que l'ingénieur métallurgiste attribue au soufre des combustibles une importance plus grande qu'à celui des minerais, et il tâche d'éviter, autant que possible, l'emploi, de coke riche en soufre. Cependant les essais qui vont être décrits, essais faits avec de l'anthracite contenant 3-4 % de soufre, sont destinés

(1) Voir l'ouvrage de l'auteur : *Grundlagen der Koks-Chemie.*

à montrer qu'on peut employer avec avantage, dans certaines conditions, des combustibles riches en soufre, sans qu'il en résulte un désavantage pour la qualité de la fonte.

L'élimination du soufre dans le haut fourneau eût été très simple, si les oxydes de fer pouvaient exercer une action décomposante sur le sulfure de fer, mais malheureusement il n'en est pas ainsi, phénomène qu'on peut aisément expliquer par la thermochimie des combinaisons oxygénées de soufre et de fer.

Dans la fabrication de fonte pauvre en manganèse, c'est la chaux qui joue le rôle principal, au point de vue de l'élimination du soufre, en ce sens qu'en présence de charbon, le silicate de calcium décompose le sulfure de fer, avec formation de sulfure de calcium.

La magnésie se comporte de la même manière, bien qu'à un degré moindre, à moins que les minerais ne soient exempts d'alumine, car, de ce cas, la magnésie a une action désulfurante aussi prononcée que la chaux.

Les silicates basiques d'alumine n'empêchent pas le soufre de se combiner, cependant les silicates alcalins ont une influence avantageuse, pour peu qu'ils renferment un excès de base, en supposant toujours la présence de carbone. Mais la silice ne prendra pas la place du fer, bien que, à très haute température, le silicium agisse sur le monosulfure de fer. Le fer se combine au silicium, pour former un produit, ayant d'après Wedding, sensiblement la composition Fe^3Si ou Fe^4Si, et le soufre se combine au carbone, pour donner naissance au sulfure de carbone. Il en est tout autrement dans le cas de combustibles riches en soufre. Car aussitôt qu'il y a de la silice libre, le soufre entre immédiatement dans le fer et quelque haute que soit alors la température, on obtient facilement des fontes à 0,2-0,4 % de soufre, la teneur en silicium étant de 3 % et même plus forte.

C'est là précisément que réside une grande difficulté, au point de vue de l'emploi de combustibles riches en soufre, pour la production de fonte de moulage, car on est forcé de travailler avec un laitier aussi court que possible.

Les grandes quantités de soufre ne peuvent être retenues que par la chaux et la décomposition du sulfure de fer se fait d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et que le carbone en présence est plus abondant ; la combinaison est d'autant plus parfaite que la formation de scories est plus grande. Cette action de masse exercée par la scorie s'explique facilement, mais on ne l'apprécie pas toujours à sa juste valeur.

Il existe une certaine relation entre la quantité de scorie et la température, en ce sens qu'une petite quantité de scorie exige une température de soufflage plus élevée, pour obtenir le même résultat, tandis qu'une température de soufflage relativement faible suffit encore pour une grande quantité de scorie, comme le montrent les analyses I et II, pour la fonte de moulage (tableau I), et les analyses VIII et IX, pour l'hématite (tableau II). Dans tous les cas, on devrait toujours avoir, dans le haut fourneau, plus de scorie que de fonte, soit à peu près 125 : 100, avec une température de soufflage de 650-700° C., ou bien 115 : 100 à 750-800° C.

Lorsque la température tombe trop fortement, par exemple à 600° ou plus bas encore, il y a non seulement une décomposition incomplète du sulfure de fer, mais encore le soufre mis en liberté ne se combine pas complètement au calcium. Le préjudice est alors double et la fonte présente immédiatement une teneur en soufre plus grande (n°s 12 et 13 du tableau II). Et comme, toutes choses égales d'ailleurs, l'abaissement de la température de soufflage entraîne la diminution de la teneur en silicium, on admet, d'une manière générale, que la fonte est d'autant plus riche en soufre qu'elle renferme moins de silicium. Cependant, l'analyse XIV montre qu'on peut très bien avoir une faible teneur et en silicium et en soufre, en partant de minerais de fer difficilement réduisibles à scorie très chaude et basique.

TABLEAU I

FONTE GRISE DE MOULAGE (50 % de minerais facilement et 50 % de minerais difficilement réductibles).

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Fonte	Si.	2,00	2.35	2,16	3,35	3,50	3,68	4,01
	Mn	1,75	0,57	0,48	0,67	0,65	0,55	0,70
	S	0,050	0,020	0,016	0,030	0,050	0,072	0,048
Température du vent (Degrés C.)		640	750	800	740	725	700	700
Quantité de scorie pour 100 de fonte		125	123	108	125	125	125	128
Scorie	SiO^2	34,03	32,90	33,74	34,88	38,82	39,34	36,06
	Al^2O^3	4,27	6,51	4.95	5,42	7,92	6,69	8,52
	FeO	0,77	1,83	0,79	1,25	0,45	0,67	0,64
	MnO	0,49	0,39	0,35	0,66	0,48	0,54	0,35
	CaO	47,98	48,72	46.81	45,07	41,00	40,82	44,41
	CaS	9,38	6,48	8,96	9,34	7,52	8,64	8,10
	MgO	2,21	1,68	3,11	2,29	2,43	2,33	1,48

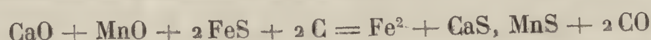
Dans la préparation de fonte Martin et de fonte spiegel, avec des combustibles riches en soufre, il y a à considérer plutôt l'affinité du soufre pour le calcium que la combinaison du soufre avec le manganèse.

TABLEAU II

HÉMATITE (100 °/₀ de minerais difficilement réductibles).

		VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Fonte	Si.	2,50	2,10	1,66	1,76	1,78	1,45	1,04
	P.	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
	S.	0,019	0,068	0,059	0,087	0,126	0,115	0,019
Température du vent (Degrés C.)		790	660	640	640	580	610	800
Quantité de scorie pour 100 de fonte		108	122	124	122	122	123	107
Scorie	SiO^2	34,52	36,16	33,52	33,28	32,30	33,40	33,36
	Al^2O^3	5,34	5,75	5,77	7,02	6,90	5,44	5,66
	FeO	0,53	0,66	0,66	2,21	1,04	0,66	0,77
	MnO	0,27	0,39	0,47	0,39	0,39	0,23	0,31
	CaO	46,29	46,15	47,88	44,96	47,82	47,72	45,23
	CaS	9,63	7,67	8,84	9,47	9,45	9,18	11,07
	MgO	3,05	2,84	2,25	2,09	1,80	2,30	2,38

Cependant les deux phénomènes marchent de pair, parce que le sulfure de calcium difficilement fusible forme avec le sulfure de manganèse, des sels doubles beaucoup plus facilement fusibles, d'après l'équation



$$CaO + MnO + 2\,FeS + 2\,C = Fe^2 + CaS, MnS + 2\,CO$$

Mais, avant tout, il y a élimination du soufre en présence de manganèse métallique, d'après la formule



$$Mn + FeS = MnS + Fe$$

Cette réaction se manifeste d'autant plus énergiquement que le sulfure de manganèse se dissout facilement dans les silicates fondus et se solidifie plus facilement, vu son point de fusion plus élevé, que le fer contenant du carbone.

Lorsque le soufre se combine au manganèse métallique, il y a lieu de considérer que ce métal ne se produit (c'est-à-dire que les oxydes de manganèse ne sont réduits) que lorsque les oxydes de fer en présence sont déjà réduits. Et de plus, aussitôt que de nouveaux oxydes de fer se forment, le manganèse, obéissant à l'action des masses, réduit avant tout ces oxydes de fer, avant d'arriver au contact du sulfure de fer en présence, pour exercer une action décomposante et se combiner au soufre.

En examinant de plus près ces deux ordres de phénomènes, il est aisé de comprendre qu'on obtiendra une fonte d'autant plus pauvre en soufre que les minerais de fer se laisseront plus facilement réduire, et que le manganèse est plus rapidement réduit. Il en résulte que ce sont les sidéroses — à l'état brut déjà, une combinaison chimique de carbonates de fer et de manganèse — qui se comportent le plus avantageusement. En effet, le fer et le manganèse étant intimement combinés, dans l'action des masses, le manganèse est réduit en même temps que les oxydes de fer, par l'oxyde de carbone, à haute température seulement, il est vrai, température qui est augmentée encore par la chaleur de formation de l'alliage de la combinaison de fer et de manganèse. Comme la réduction du manganèse se fait donc plus rapidement avec les sidéroses calcinées qu'avec les autres minerais, il est clair que le manganèse agit beaucoup plus longtemps sur le soufre, ce qui fait que la fonte sera plus pauvre en soufre.

Dans le cas de fonte Martin, la température de soufflage peut être moins élevée que lorsqu'il s'agit de fonte de moulage.

TABLEAU III

FONTE MARTIN (50 °/₀ de matières facilement et 50 °/₀ de matières difficilement réductibles).

		XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Fonte	Mn	3,95	3,63	2,45	2,12	2,70	2,80	2,48
	S.	0,023	0,020	0,038	0,077	0,053	0,059	0,043
Température du vent (Degrés C.)		700	620	620	660	600	620	630
Quantité de scorie pour 100 de fonte		114	123	123	122	123	123	123
Scorie	SiO^2	40,88	38.94	42,15	40,06	41,82	42,04	41,22
	Al^2O^3	4.36	5,29	3,65	4.44	4,13	6,00	5,01
	FeO	0 66	1,18	1,05	1,05	0,91	1,05	1,84
	MnO	5,79	4,04	7,15	4,78	6,41	7,96	6,76
	CaO	38,27	40,46	36,36	42,12	36,88	33,72	36,92
	CaS	7,38	7,67	7,42	6,08	6,50	6,50	6,19
	MgO	2,03	1,37	2,61	1,56	1,94	1,22	1,30

En ce qui concèrne la différence qui existe entre le calcium et le manganèse, au point de vue de la propriété de lier le soufre, il semble qu'on doit assigner une plus grande importance à l'action du manganèse, lorsqu'on a affaire à de grandes quantités de manganèse. Toutes choses égales d'ailleurs, le passage du soufre dans la scorie exige une température de soufflage moins élevée, dans le cas de fonte Martin que dans celui de fonte de moulage, et de plus, on peut, dans le premier cas, travailler avec une scorie plus basique, de sorte que toute l'opération de fusion devient beaucoup plus facile que lorsqu'il s'agit de scorie de fonte de moulage éminemment basique.

C'est pour cette raison également que la combinaison du soufre est le plus simple dans le cas de fonte spiegel, comme le montre le tableau IV ; le résultat indiqué serait plus favorable encore à une température supérieure à 580° C.

TABLEAU IV

Fonte Spiegel (65 % de minerais difficilement. et 35 % de minerais facilement réductibles).

	XXII	XXIII	XXIV (normal)
Fonte — Mn	25,45	27,70	21,20
Fonte — S	0,009	0,013	0,021
Température du vent (Degrés C.)	630	640	580
Quantité de scorie pour 100 de fonte	119	119	115
Scorie — SiO^2	32,79	34,02	35,45
Scorie — Al^2O^3	7,20	7,66	11,70
Scorie — FeO	1,31	0,53	1,17
Scorie — MnO	18,13	21,19	11,94
Scorie — CaO	26,68	25,36	27,65
Scorie — CaS	9,90	8,53	8,91
Scorie — MgO	4,09	2,67	2,20

On ne devrait donc employer les combustibles riches en soufre (jusqu'à 4 % S, en moyenne) qu'à la production de fonte spiegel. Lorsqu'on n'a pas de minerai approprié, on a, en deuxième lieu, la fabrication de fonte Martin basique, qui peut supporter une teneur en silicium variable et relativement forte, et. en dernier lieu, la fabrication de fonte de moulage.

Il va sans dire que la hauteur des fourneaux doit être limitée, vu que la qualité de la fonte varierait trop fortement, dans le cas de fourneaux trop grands. Le rendement journalier peut être de 50 tonnes, pour la fonte spiegel, de 100 tonnes, pour la fonte de moulage, et de 150 tonnes, pour la fonte Martin.

Etude sur l'utilisation des gaz de haut fourneau pour la production de la force motrice

Par **M. K. Gruber**

(*Stahl und Eisen*, XXV, p. 9 et p. 89.)

Les installations métallurgiques modernes de la Westphalie, du Luxemboursg. de la Lorraine et des provinces rhénanes, offrent de très nombreux exemples d'utilisation des gaz de haut fourneau pour la production de la force motrice. Les premiers moteurs actionnés par ces gaz ne servaient qu'à la production d'énergie électrique ; plus tard, on les accoupla directement avec les compresseurs d'air des hauts fourneaux et, actuellement, ils font une concurrence sérieuse aux machines à vapeur. Il existe plusieurs laminoirs pour fers de faible section commandés électriquement, l'énergie électrique étant fournie par une génératrice commandée par un moteur à gaz ; actuellement, on tend à éviter cette commande indirecte, en accouplant directement les trains de laminoir avec un moteur à gaz de haut fourneau. Ce dispositif est préférable toutes les fois que les hauts fourneaux se trouvent à proximité de l'aciérie et des laminoirs. Une installation de ce genre est en construction dans une usine luxembourgeoise pour la production de fer en barres ; une autre dans le district de la Saar comprendra un moteur de 1 200 chevaux et un de 2 200.

Le temps où le moteur à gaz remplacera la machine à vapeur dans toutes ses applications ne semble pas être très éloigné, surtout en ce qui concerne la production de la force nécessaire aux établissements métallurgiques. Les nouveaux moteurs ont satisfait à toutes les exigences de la pratique et rien ne s'oppose à la généralisation de leur emploi. Les moteurs Körting, à double effet et à deux temps, ne nécessitent que des volants légers, car ils fonctionnent exactement comme une machine à vapeur de construction ordinaire.

Nous nous proposons de démontrer ici qu'un établissement métallurgique moderne peut employer les gaz de haut fourneau, comme seule et unique source de force motrice, à la seule condition que leur utilisation soit parfaitement rationnelle.

On pouvait voir à la dernière exposition de Düsseldorf un train de laminoirs mû par un moteur à gaz, exposé par la maison Klein frères de Dahlbruch. De son côté, Krupp, à Essen, a fait des essais avec un moteur à gaz d'éclairage actionnant deux trains de laminoirs ; ces essais ont fourni des résultats très satisfaisants.

Nous prendrons comme base de nos calculs un établissement comprenant : 4 hauts fourneaux produisant chacun 300 tonnes, soit 1 200 tonnes de fonte par jour ; 4 convertisseurs Thomas de 18 tonnes de capacité chacun ; 2 fours Martin à revêtement basique de 25 tonnes chacun ; 1 train dégrossisseur pouvant traiter toute la production de l'aciérie ; 1 train finisseur réversible pour les gros fers en U et en I, les rails, traverses, etc. ; 1 trio pour les gros fers, 1 pour le fer en barres et 1 pour les fers moyens ; enfin 1 laminoir pour les fers de faible section et 1 cylindre à fil. Ces 2 derniers trains ne fonctionnent pas simultanément, mais alternativement.

Excès de gaz de haut fourneau. — Pour fixer les idées, nous admettrons que la production de 100 kilogrammes de fonte nécessite la combustion de 100 kilogrammes de coke. Dans ces conditions, la production d'une tonne de fonte fournit 4500 mètres cubes de gaz. Les récupérateurs de chaleur consomment la moitié de cette quantité et il reste 2 250 mètres cubes de gaz disponibles. L'utilisation rationnelle de la chaleur des gaz et quelques améliorations apportées aux récupérateurs permettraient aisément d'employer moins de gaz pour le chauffage de l'air envoyé dans le haut fourneau.

La combustion d'un mètre cube de gaz fournit de 700 à 1 100 calories [1], soit en moyenne 900 calories ; on peut donc admettre une consommation de 3 mètres cubes (2 700 calories) par cheval et par heure. La production d'une tonne de fonte fournit donc $\frac{2250}{24 \times 3} = 31,2$ chevaux-vapeur, mais elle exige environ 7,5 chevaux pour le fonctionnement des appareils accessoires : compresseurs d'air, pompes, monte-charge électrique. Il reste donc 23,7 chevaux disponibles par tonne de fonte, ce qui correspond à 28400 chevaux pour une production journalière de 1 200 tonnes de fonte ou encore à $28\,400 \times 3 \times 24 = 2\,040\,000$ mètres cubes de gaz par 24 heures.

Lorsque l'on traite des minettes, on consomme au moins 110 kilogrammes de coke par 100 kilogrammes de fonte produite et obtient 5000 mètres cubes de gaz environ par tonne de métal. Pour une production journalière de 1 200 tonnes, ce chiffre correspond à une énergie de 33 000 chevaux, énergie que les hauts fourneaux peuvent céder au reste de l'installation

Purification du gaz de haut fourneau. — Bien que ce point de la question sorte un peu du cadre de cette étude, nous en dirons quelques mots vu son importance [2].

Les gaz recueillis au gueulard renferment de 12 à 45 grammes de poussières par mètre cube. On connaît aujourd'hui des procédés de purification relativement simples et économiques qui permettent d'amener cette proportion de poussières à devenir inférieure à celle que contient l'air ordinaire. Les gaz recueillis à la sortie du haut fourneau sont d'abord aspirés par un exhausteur et traités par un courant de vapeur d'eau qui élimine la plus grande quantité de poussière, l'amenant à 0,2 gr. environ par mètre cube. Le gaz ainsi purifié peut être employé sans autre traitement au chauffage des générateurs de vapeur.

Pour l'alimentation des moteurs il est nécessaire de le purifier davantage, ce que l'on réalise par le procédé Differdange ou par le procédé Theisen. Le premier de ces procédés emploie deux ventilateurs placés l'un derrière l'autre et une pulvérisation d'eau ; le deuxième est basé sur les effets de la force centrifuge. La purification des gaz peut être également obtenue par filtration à travers une couche de sciure de bois ; ce procédé permet de les amener à ne pas contenir plus de 0,002 gr. de poussière par mètre cube. Mais il exige une installation très coûteuse et compliquée ; il n'est pas d'ailleurs nécessaire d'arriver à un aussi grand degré de pureté. Les moteurs de bonne construction fonctionnent avec des gaz à 0,02 gr. par mètre cube, mais il est préférable d'arriver à ne plus avoir que 0,01 gr.

Le procédé Differdange possède les avantages d'une grande simplicité et d'une grande sûreté d'action ; il amène la proportion de poussières à ne plus être que de 0,04 gr. Par quelques améliorations apportées à sa construction, il est possible de n'avoir plus que 0,02 gr. et même peut être 0,01 gr.

Les premiers appareils de Theisen étaient fréquemment sujets à se déranger et la purification obtenue ne dépassait pas 0,02 gr. Mais on leur a apporté des perfectionnements qui les rendent très pratiques et permettent d'arriver à ne plus avoir que 0,01 gr. et même 0,005 gr., pureté largement suffisante pour assurer la bonne marche des moteurs à gaz.

La proportion de vapeur d'eau contenue dans les gaz est de 160 grammes environ pour une température de 150° ; mais elle peut s'élever jusqu'à 300 grammes par mètre cube. Les divers dispositifs de lavage abaissent considérablement cette température et amènent les gaz à ne plus contenir que 2 grammes d'eau par mètre cube, proportion qui n'offre aucun inconvénient

Fonctionnement des moteurs à gaz. — Ces moteurs consomment du gaz de haut fourneau purifié comme il vient d'être dit, de l'air, de l'huile de graissage et de l'eau de réfrigération.

La consommation d'huile est très variable ; dans quelques usines elle est encore de 6,5 gr. par cheval et par heure, dans d'autres elle est inférieure à 1 gramme. Ce dernier chiffre représente la consommation moyenne d'un moteur bien construit et bien surveillé.

La quantité d'eau nécessaire pour le refroidissement du moteur est assez considérable ; elle varie entre 40 et 80 litres par cheval et par heure. Après refroidissement, la perte d'eau par évaporation est de 2 à 4 litres.

Tandis que les moteurs Cockerill échauffent 80 litres d'eau de 15 à 40°, les moteurs Körting à double effet ne consomment que 40 litres ; au reste, cette eau ayant servi à refroidir le moteur est ensuite utilisée au lavage des gaz et à Differdange on indique une consommation d'eau de 4,7 l. par cheval et par heure au minimum [3].

Dans le calcul qui suit nous supposerons que les gaz sont d'abord débarrassés de la plus grande quantité d'impuretés par un exhausteur à jet de vapeur, puis purifiés au moyen de l'appareil Theisen. L'exhausteur consomme au maximum 0,33 l. d'eau par mètre cube de gaz, soit $3 \times 0,33 = 1$ litre par cheval-heure. Theisen [4] indique lui-même que son appareil consomme 0,8 à 1 litre par mètre cube de gaz et qu'après refroidissement de cette eau de lavage, la consommation est sensiblement nulle, car les pertes d'eau par évaporation dans le réfrigérant sont compensées par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans les gaz chauds. Nous avons déjà indiqué que les nouveaux moteurs Körting emploient

(1) *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 1154.
(2) Voir à ce sujet les articles de Lürmann. — *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 433 à 459 et p. 489 à 514.
(3) *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 452.
(4) *Stahl und Eisen*, **1902**, p. 371.

40 litres d'eau par cheval-heure et que la perte par évaporation lors du refroidissement est de 2 litres. La consommation d'eau est donc de 1 + 2 = 3 litres par cheval et par heure.

Type de moteur à adopter. — Comme les trains de laminoirs forment de beaucoup la partie la plus importante de l'installation, on ne peut songer à employer que les types de moteurs permettant une marche très régulière sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'emploi de volants très lourds. Dans une importante station électrique ou pour le fonctionnement des machines soufflantes, on peut avoir un ou deux moteurs de secours, prêts à marcher dès que l'un quelconque des autres fait défaut. Mais il ne peut en être de même pour les laminoirs, chaque train ne pouvant être mû que par son moteur. La seule mesure de précaution possible c'est de choisir un type de moteur très robuste.

Les seuls moteurs que l'on puisse conseiller pour cette application sont les suivants : le moteur Oechelhäuser à simple effet et à deux temps et le moteur Körting à double effet à deux ou quatre temps. Ces types de moteurs se sont fort bien comportés dans la pratique, ils possèdent un très bon rendement économique et ne demandent que des volants légers. Le moteur Körting à deux temps a déjà été construit en unités de 1 500 chevaux par cylindre ; l'accouplement de deux cylindres semblables permet d'obtenir 3 000 chevaux.

Le directeur général des usines de Differdange, M. Meier, m'a communiqué lui-même que les trains à fil de ces établissements sont mûs par un moteur Körting et le train pour fers moyens par un moteur Oechelhäuser.

Répartition de la consommation de force

I. Station électrique. — L'installation de la station électrique n'offre aucune particularité digne de remarque. Il existe déjà plusieurs installations de ce genre utilisant les gaz de haut fourneau à la production du courant continu ou alternatif.

Tous les bons moteurs, même le moteur à simple effet et à quatre temps, fournissent des résultats satisfaisants dans ce cas.

L'installation dont il est question ici comprendra cinq moteurs de 500 chevaux chacun, l'un d'eux servant de réserve. La production totale maxima sera donc de 2 000 chevaux et la production journalière moyenne de 1 000 chevaux. Les monte-charges électriques des hauts fourneaux absorbant environ 250 chevaux, il restera encore 750 chevaux disponibles pour toutes les autres applications.

II. Machines soufflantes des convertisseurs. — Le moteur des machines soufflantes doit satisfaire à trois conditions essentielles ; son fonctionnement doit tout d'abord être très sûr ; en outre, il doit prendre très rapidement sa vitesse normale à partir du moment de mise en marche ; enfin il doit pouvoir fournir une puissance variable entre des limites assez étendues et permettant de faire varier la pression de l'air soufflé. Cette dernière condition est surtout importante pour les convertisseurs à revêtement basique, percé de trous à sa partie inférieure, car il est nécessaire que l'air envoyé pendant la seconde partie de l'opération possède une pression plus élevée qu'au début.

On supposait jusqu'ici que ces multiples conditions ne pouvaient être remplies que par une machine à vapeur. La commande électrique permet aisément d'arriver au même but, surtout si l'on choisit un moteur enroulé en série permettant une mise en marche rapide et un régime très variable. Le seul inconvénient de cette solution, c'est qu'elle est assez coûteuse de première installation et assez compliquée. Elle comprend, d'une part, un moteur à gaz et une dynamo génératrice (avec dans certains cas une batterie d'accumulateurs de réserve) et, d'autre part, un moteur électrique et une machine soufflante proprement dite. Cette complication de l'installation multiplie les chances d'irrégularité de fonctionnement. L'installation serait beaucoup plus économique, si l'on pouvait commander directement la machine soufflante par un moteur à gaz ; mais, dans ce cas, il est assez difficile de satisfaire aux trois conditions essentielles auxquelles doit répondre l'ensemble.

La régularité de fonctionnement peut être assez facilement assurée en installant une machine soufflante de réserve également actionnée par un moteur à gaz. Cette précaution est également prise (ou au moins devrait l'être) lorsque l'on emploie une machine à vapeur. La troisième condition (variation de puissance fournie) peut être obtenue en munissant le moteur à gaz d'un dispositif de distribution très sensible et réglable à volonté. Ce problème a déjà été résolu et l'on a construit des moteurs dont la puissance peut être amenée à ne plus être que la moitié de ce qu'elle est normalement.

On n'est pas encore parvenu à construire des moteurs à gaz marchant à leur vitesse normale dès les premières explosions. Pour remplir la deuxième condition, il est nécessaire de laisser fonctionner le moteur pendant les temps d'arrêts qui séparent deux charges consécutives ; de cette façon, le moteur est toujours prêt à reprendre toute sa vitesse au moment désiré L'air comprimé pendant la marche à vide est évacué au moyen d'une soupape placée sur la conduite d'air, soupape que le mécanicien manœuvre au moment voulu. On peut encore placer un manchon d'accouplement entre le moteur et le cylindre compresseur d'air et débrayer ce dernier dès que l'on n'a plus besoin d'air comprimé. Dans ce cas, le moteur actionne un arbre portant un volant et le manchon d'accouplement, l'autre extrémité de l'arbre commandant le compresseur d'air. Pour cesser le soufflage on doit d'abord débrayer, puis ralentir le moteur ; pour donner le vent on embraye d'abord le compresseur, puis remet le moteur à sa vitesse normale.

On peut objecter que la marche à vide du moteur à gaz constitue un travail inutilisé et, par suite, une perte sensible. Si nous supposons que les convertisseurs traitent toute la fonte fournie par les hauts fourneaux, soit 1 200 tonnes par jour, il faudra faire près de 67 opérations par jour, chacune traitant 18 tonnes. Chaque opération durant en moyenne 18 minutes, le temps total de consommation d'air est de 20 heures, la marche du moteur à vide n'aura donc lieu que pendant 4 heures ; c'est-à-dire que le travail utile constitue 83,3 % et la marche à vide 16,7 % du temps de travail total. La consommation de gaz pendant la marche à vide n'est d'ailleurs que le quart de ce qu'elle est en pleine charge. La consommation de gaz étant de 3 mètres cubes par cheval-heure, le fait d'être obligé de marcher à

vide pendant l'intervalle qui sépare deux opérations successives la porte à 3,15 m. c. Si l'on emploie les gaz de haut fourneau à la production de vapeur et celle-ci à l'obtention de force motrice, la comsommation de gaz est de 7 mètres cubes par cheval-heure.

L'emploi de moteurs à gaz est donc beaucoup plus économique que celui de moteurs électriques et beaucoup plus avantageux que la machine à vapeur, malgré la nécessité de marcher à vide.

Les machines soufflantes de l'installation dont il est ici question doivent être prévues pour une force de 3 000 chevaux ; la consommation de gaz sera calculée en admettant une production journalière moyenne de 1 500 chevaux.

III. Laminoirs. — L'installation de laminage comprend d'abord un train dégrossisseur et un train finisseur à sens de rotation réversible mûs par une machine à vapeur. La vapeur nécessaire est produite dans un générateur chauffé par la chaleur de combustion du gaz de haut fourneau. Il est nécessaire de pouvoir changer très rapidement le sens de rotation des cylindres du laminoir et c'est pour cette raison que l'on a choisi la vapeur comme force motrice. Mais il n'est pas impossible d'employer un moteur à gaz pour cet usage si l'on interpose entre le moteur et le laminoir un dispositif d'embrayage permettant de changer le sens de rotation. Les appareils de ce genre construits jusqu'à ce jour n'étaient pas adaptés aux exigences de la pratique ; mais la maison L.r Schwarz et Cie de Dortmund construit depuis peu de temps un embrayage à ressort fonctionnant sans force et permettant de transmettre de très grandes forces.

On pouvait voir à l'Exposition de Düsseldorf un ressort pour embrayage de 10 000 chevaux. La solution de cet important problème de construction paraît devoir remettre cette question à l'ordre du jour.

Tous les autres trains de laminoirs étant à cylindres trijumeaux (trios) fonctionnent toujours avec le même sens de rotation ; on peut donc les actionner par un moteur à gaz muni d'un volant. On interpose entre le volant et le laminoir, un manchon d'accouplement que l'on n'embraye que lorsque le moteur a atteint sa vitesse normale. L'embrayage de Schwarz paraît parfaitement convenir. On voyait à la dernière exposition de Düsseldorf un laminoir construit par la Maschinenbau-Aktiengesellschaft vorm. Gebr. Klein actionné par un moteur à gaz à deux temps du type Körting de 750 millimètres d'alésage de cylindre et 1 300 millimètres de course. Ce moteur a été construit par la même maison et la mise en marche du laminoir s'effectuait au moyen d'un embrayage à ressort de Schwarz.

Les usines Krupp possèdent à Essen depuis avril 1901, un laminoir composé de deux trains actionnés par un moteur monocylindrique à quatre temps construits en collaboration par Krupp et la société Maschinenfabrik de Nüremberg. Les deux trains de cette installation d'essai sont chacun munis d'un embrayage à ressort qui se sont très bien comportés. Le volant pèse 52 tonnes ; il a dû être choisi très lourd en raison du moteur employé qui ne fournit une explosion motrice que tous les quatre tours (1).

Les autres trains de laminoirs de l'installation qui fait l'objet de cet article comprennent respectivement : un trio pour gros fers marchands et profilés (poutres en I et en U, gros rails, fers plats, ronds, carrés, etc., etc.), actionné par un moteur de 2 500 chevaux dont la consommation moyenne peut être estimée à 1 250 chevaux ; trio pour fers marchands et profilés de section moyenne avec moteur de 1 500 chevaux produisant 750 chevaux ; trio pour petits fers laminant des fers légers, marchands ou profilés, absorbant en moyenne 500 chevaux. Enfin le laminoir pour fers à section très faible et les trains à fil produisant la matière première de la tréfilerie sont mus, le premier par un moteur de 750 chevaux (production moyenne 375 chevaux), le second par un moteur de 1 000 chevaux (500 chevaux en moyenne). Ces deux derniers trains ne sont pas destinés à marcher simultanément mais seulement alternativement.

Le train réversible pour gros fers en U et en I, rails de chemin de fer, gros fers ronds, etc., doit pouvoir produire 600 tonnes par jour, ce qui correspond à une force moyenne de 1 750 chevaux. Le train dégrossisseur doit ébaucher toute la production de l'acierie Thomas, soit 1 100 tonnes, et celle de l'acierie Martin, soit 150 tonnes, au total 1 250 tonnes. Sur cette quantité, 1 150 tonnes sont façonnées et transformées en produits finis dans l'usine même et 100 tonnes réservées pour la vente à l'état brut. La force moyenne nécessaire pour le train dégrossisseur est de 2 750 chevaux ; l'installation doit être faite en observant les mesures suivantes :

1° La machine à vapeur doit être suffisamment puissante (plutôt trop que pas assez) et les cylindres doivent posséder un diamètre suffisant pour donner de fortes pressions et permettre d'opérer le laminage en peu de passes. Il y a économie de temps à opérer ainsi et en outre le métal étant très chaud peut être laminé à son profil définitif dans une seule et même chauffe.

2° Le dispositif de débrayage des cylindres doit agir très rapidement.

3° Les opérations nécessaires pour changer le sens de rotation des cylindres lamineurs et engager le bloc de métal doivent être aussi rapides que possible.

Aux Etats-Unis, il n'est pas rare qu'un train dégrossisseur façonne jusqu'à 2 000 et 3 000 tonnes par 24 heures ; les conditions sont plus avantageuses, il est vrai, car un train dégrossisseur ne travaille généralement que pour un seul et même train finisseur à très grande production et il s'en suit que le dégrossissage s'effectue de manière à arriver toujours à une dimension déterminée à l'avance.

Les deux machines à vapeur doivent être alimentées de vapeur surchauffée à 300° et à 10 atmosphères ; ces conditions permettent d'obtenir un rendement thermique satisfaisant même avec une machine à simple expansion. On peut ainsi éviter l'emploi des machines à double ou triple expansion dont l'achat est très coûteux. Il est nécessaire que la machine travaille avec condensation, mais il est très facile de rattacher une machine à vapeur réversible à une installation centrale de condensation.

---

(1) Voir *Z. des V. deutscher Ingenieure*, 21 février **1903**, p. 262.

Pour calculer la quantité de gaz nécessaire pour la production de la vapeur on admet, en général, qu'il faut 10 mètres cubes de gaz (à 900 calories par mètre cube) par cheval-heure. Nous sommes persuadés que la consommation peut être considérablement réduite si l'on a recours à l'emploi de la surchauffe à 300° et d'un économiseur. Un générateur pourvu des perfectionnements modernes doit utiliser aisément 80 % de la chaleur fournie par combustion du gaz de haut fourneau. Le rendement serait encore plus avantageux si l'on substituait le tirage artificiel au tirage naturel par cheminée. Cette substitution aurait l'avantage d'éviter les frais d'établissement considérables des grandes cheminées en maçonnerie et d'utiliser la chaleur des produits de la combustion pour le chauffage de l'économiseur jusqu'à ce que leur température ne soit plus que de 100 ou même 80°.

Le calcul de la consommation de gaz sera fait en partant des données suivantes : production de vapeur surchauffée à 300° et à 10 atmosphères de pression ; température de la vapeur saturée à 10 atmosphères 183°, 1 kilogramme de vapeur sèche à 10 atmosphères contient 662,33 cal. ; machine à condensation consommant en moyenne 7 kilogrammes de vapeur par cheval et par heure ; 1 mètre cube de gaz fournit 900 calories ; l'eau d'alimentation de la chaudière est réchauffée au moyen d'un économiseur.

Pour surchauffer 1 kilogramme de vapeur de 1° il faut 0,48 cal. ; par suite, pour surchauffer 1 kilogramme de vapeur de 183 à 300° il faudra $(300-183 = 117)\ 117 \times 0,48 = 56,16$ cal.

L'eau d'alimentation étant supposée à 10° la quantité totale de chaleur à fournir à 1 kilogramme d'eau pour la transformer en vapeur à 300° est de :

$$662,33 + 56,16 - 10 = 708,49 \text{ calories}$$

Soit par cheval-heure

$$708,49 \times 7 = 4960 \text{ calories}$$

et en tenant compte du rendement calorifique des générateurs (80 %).

$$\frac{100 \times 4960}{80} = 6200 \text{ calories}$$

Ce qui exige la combustion de

$$\frac{6200}{900} = 6,89 \text{ mètres cubes de gaz.}$$

Pour tenir compte des pertes de chaleur occasionnées par les conduites de vapeur nous admettrons une consommation de 7 mètres cubes de gaz. La longueur des conduites de vapeur peut être très faible, car les machines des laminoirs étant seules à consommer de la vapeur, les générateurs peuvent être installés à proximité immédiate de celles-ci.

Consommation de gaz des différents moteurs. — Pour déterminer la consommation totale de gaz, nous totaliserons les puissances moyennes des différentes machines

Station électrique	750	chevaux-vapeur
Machines soufflantes	1500	»
Laminoirs pour gros fers	1250	»
» fer en barres	750	»
» fers moyens	500	»
Trains à fil	500	»
	5250	chevaux-vapeur

Si l'on admet que les moteurs à gaz consomment 3 mètres cubes de gaz par cheval et par heure (gaz donnant 900 calories par mètre cube) la consommation de gaz par 24 heures est de $3 \times 24 \times 5250 =$ 378 000 mètres cubes.

La production de la vapeur au moyen de la combustion des gaz de haut fourneau nécessite la consommation de 7 mètres cubes de gaz par cheval-heure. Or, les deux trains de laminoir réversibles actionnés par une machine à vapeur absorbent à eux deux 4 500 chevaux. La consommation de gaz pour une marche de 24 heures sera donc de $7 \times 24 \times 4500 =$ 756 000 mètres cubes.

La consommation totale de gaz de haut fourneau par 24 heures est de 378 000 + 756 000 = 1 134 000 mètres cubes. Comme la quantité de gaz produite est de 1 944 000 mètres cubes, il reste encore disponible 810 000 mètres cubes de gaz.

La consommation de gaz étant très variable comme la marche des machines soufflantes et des laminoirs, il est nécessaire d'interposer entre les hauts fourneaux et les appareils de consommation un ou plusieurs gazomètres servant de régulateurs. Ceux-ci ont, en outre, l'avantage de parer aux irrégularités de la quantité de gaz produite et de sa composition, irrégularités qu'entraînent les différentes phases de la marche des hauts fourneaux (charges, coulées, etc.). On obtient ainsi un mélange gazeux de composition uniforme. L'emploi de plusieurs petits gazomètres permet de répartir ceux-ci à proximité des différents points où s'effectue la consommation.

Fours à réchauffer. — Nous avons admis que les gaz de haut fourneau possédaient un pouvoir calorifique de 900 calories par mètre cube. L'analyse de gaz de ce genre obtenus à Differdange a donné

$$CO^2\ 8,5\ \%\ ;\ O\ 0,71\ \%\ ;\ CO\ 27,41\ \%\ ;\ H\ 4,31\ \%\ ;\ C^2H^4\ 0,3\ \%\ \text{et Az}\ 58,77\ \%$$

composition correspondant à un pouvoir calorifique de 972 calories par mètre cube. Si la proportion d'oxyde de carbone diminue de 2 %, celle des autres éléments (à l'exception de l'azote) restant constante, le pouvoir calorifique devient de 924 calories, chiffre concordant à peu près avec celui que j'ai pris pour base de ces calculs. Cette composition des gaz étant prise comme moyenne, le calcul de la température maxima qu'ils peuvent fournir indique 1460°, en tenant compte du fait qu'à cette tempé-

rature la vapeur d'eau et le gaz carbonique possèdent une chaleur spécifique beaucoup plus élevée qu'à la température ordinaire. On a supposé, en outre, que le gaz et l'air étaient pris à la température ordinaire ; s'ils sont préalablement chauffés comme dans le four Siemens, la température obtenue augmente considérablement. Le gaz étant chauffé à 850° C, l'air de combustion à 950° et ce dernier étant employé en quantité supérieure de 20 °/₀ à la quantité théorique, la température que l'on peut obtenir s'élève à 2150°, largement suffisante dans le cas qui nous occupe.

Pour calculer la quantité de gaz consommée par les fours à réchauffer, nous rappellerons queles gros profils au-dessus du n° 40 et les petits fers au-dessous du n° 14 nécessitent un réchauffage ainsi que les rails et traverses qui possèdent une plus grande résistance. La quantité de combustible nécessaire pour le réchauffage est d'environ 30 kilogrammes de houille à gaz de bonne qualité par tonne de métal laminé, ce qui correspond à 195 mètres cubes de gaz, 1 kilogramme de houille correspondant à 6,5 m. c. de gaz à 900 calories. En supposant que les trains réversibles produisent 600 tonnes par 24 heures, la consommation de gaz est de 117 000 mètres cubes. Les trains réversibles forgeant 600 tonnes et les trains préparateurs traitant 100 tonnes par jour, les autres trains de laminoirs ont à traiter 1250-700 = 550 tonnes. La consommation de combustible des fours à réchauffer, affectés au service des trios, est un peu plus considérable que pour les autres, car les lingots étant de dimensions moindres se refroidissent plus rapidement. On doit compter sur une consommation de 60 kilogrammes de bonne houille à gaz par tonne de métal laminé ou 60 × 6,5 = 390 mètres cubes de gaz de haut fourneau. La consommation totale sera donc de 390 × 550 = 214 500 mètres cubes de gaz.

Les lingots provenant de l'acierie étant très chauds, les fours à lingots servant à les réchauffer ne consomment qu'une quantité restreinte de combustible ; nous estimerons celle-ci à 3 °/₀, soit 195 mètres cubes de gaz par tonne, ce qui donne pour la consommation journalière 195 × 550 = 107 250 mètres cubes. La consommation totale sera donc de :

$$117\,000 + 214\,500 + 107\,250 = 438\,750 \text{ mètres cubes de gaz.}$$

mètres cubes de gaz.

Fours Martin. — L'installation comporte deux fours Martin à revêtement basique contenant chacun 25 tonnes et traitant la fonte préparée le dimanche et les scories de toute l'usine pour produire journellement environ 150 tonnes de lingots.

L'excédent de gaz de haut fourneau est suffisant pour le chauffage de ces fours et la température que l'on peut obtenir 2150° (??) largement suffisante. Dans le cas où l'on n'aurait à sa disposition que des gaz très pauvres, on pourrait les utiliser en ayant recours à l'air Linde, enrichi en oxygène, de manière à réaliser la température nécessaire (1).

On est récemment parvenu à obtenir 5,6 m. c. d'air à 50 °/₀ d'oxygène par cheval-heure, ce qui représente 1/3 de centime par mètre cube, les moteurs à gaz de haut fourneau fournissant l'énergie nécessaire. Si l'on estime à 26 °/₀ du poids de métal traité la consommation de houille des fours Martin, la production de 150 tonnes nécessite 39 000 kilogrammes de houille à gaz de bonne qualité, soit 253 500 mètres cubes de gaz, 1 kilogramme de houille possédant le même pouvoir calorifique que 6,5 m. c. de gaz de haut fourneau.

Consommation totale de gaz

La consommation du gaz de haut fourneau de l'installation dont il est ici question se répartit comme suit, pour chaque période de 24 heures :

Moteurs à gaz	378 000 mètres cubes
Générateurs de vapeur pour trains réversibles . .	756 000 »
Fours à lingots et fours à réchauffer	438 750 »
Fours Martin	253 500 »
	1 826 250 mètres cubes

Comme les hauts fourneaux produisent 2 040 000 mètres cubes de gaz par 24 heures, il reste encore disponible 213 750 mètres cubes, après que l'on a satisfait aux besoins de force motrice et de chauffage de toute l'installation. Cet excès de gaz correspond à une force de 3 000 chevaux-vapeur et il est toujours plus considérable que ce chiffre, car les fours à réchauffer des trains réversibles ne sont pas toujours en activité comme on l'a supposé, mais seulement lorsque l'on passe des pièces à très grande section.

Cokerie

Une usine métallurgique possédant une cokerie à proximité se trouve dans des conditions encore plus avantageuses. La production de 1 200 tonnes de fonte par jour nécessite la consommation de 1 200 tonnes de coke, c'est-à-dire de 1 580 tonnes de charbon lavé, le rendement en coke étant de 76 °/₀.

La distillation de 100 kilogrammes de houille fournit en moyenne 28 mètres cubes de gaz, soit par 24 heures

$$15\,800 \times 28 = 442\,400 \text{ mètres cubes.}$$

De cette quantité on utilise 60 °/₀ au chauffage des fours à coke et il reste 40 °/₀, soit 176 960 mètres cubes disponibles. Ce gaz peut être employé à la production de force motrice ; il possède un pouvoir calorifique d'environ 4 500 calories et la consommation par cheval-heure est de 700 litres. On peut donc produire $\frac{176\,960}{0{,}7 \times 24}$ 10 534 chevaux-vapeur et en supposant que 10 °/₀ soient affectés au fonctionne-

(1) *Stahl und Eisen*, **1903**, p. 520.

ment de la cokerie il reste 9500 chevaux disponibles ou 160 000 mètres cubes de gaz. Dans le cas où l'on dispose d'une quantité suffisante de gaz de houille, il est peut-être plus avantageux d'alimenter les fours Martin au moyen de ce gaz qui, possédant un pouvoir calorifique beaucoup plus élevé, permet d'alimenter le four directement (comme c'est le cas avec le gaz naturel aux Etats-Unis). Dans ce cas, les régénérateurs ne sont nécessaires que pour le chauffage de l'air.

Le pouvoir calorifique de 1 kilogramme de houille correspond à celui de 1 mètre cube 1/3 de gaz de houille. L'alimentation des fours Martin de l'installation projetée ne nécessite que 39 000 kilogrammes de houille, soit 52 000 mètres cubes de gaz, alors que la cokerie peut en fournir 160 000 mètres cubes.

Moteurs à gaz liquéfiés. — Ces moteurs ont reçu un certain nombre d'applications industrielles ; ils sont surtout intéressants en ce qu'ils permettent d'augmenter encore le rendement des moteurs à gaz, rendement déjà très supérieur par lui-même à celui des machines à vapeur. Les gaz les plus employés sont le gaz carbonique, l'ammoniaque et l'acide sulfureux ; ce dernier paraît être le plus avantageux. Les difficultés pratiques rencontrées dans la construction de ces moteurs, celle de l'étanchéité des presse-étoupes, par exemple, ont reçu des solutions satisfaisant aux exigences de la pratique.

L'acide sulfureux liquide bout à 10° et on l'emploie à la pression de 13 atmosphères. La condensation s'effectuant dans les cylindres est très faible en raison de la faible température de la vapeur et la consommation d'anhydride sulfureux est très réduite à la condition que tous les joints soient étanches.

Si nous supposons que l'on dispose d'un gaz de haut fourneau à 900 calories par mètre cube et que la consommation du moteur à gaz soit de 3 mètres cubes, soit 2 700 calories par cheval-heure, le rendement thermique du moteur est de :

$$\frac{637 \times 100}{2\,700} = 23,6\ \%.$$

On sait, en effet, que 1 cheval-heure équivaut à 637 calories. Ce rendement est double de celui d'une très bonne machine à vapeur ; il peut être encore considérablement augmenté par l'utilisation des quantités considérables de calorique entraînées par les gaz restant après l'explosion et l'eau de réfrigération du cylindre.

La consommation d'eau des moteurs à gaz Cockerill est de 80 litres par cheval-heure, l'eau étant élevée de 15° à 40°, ce qui correspond à 2 000 calories. Ce chiffre nous paraît trop élevé et d'autres firmes indiquent 1 000 à 1 200 calories comme étant entraînées par l'eau de refroidissement. Nous admettrons le chiffre de 1000 calories et en déduirons que les gaz chauds entraînent 1063 calories.

Pour calculer la quantité de chaleur que l'on peut leur enlever il faut encore connaître leur température. On peut la calculer comme il suit. Pour la combustion d'un mètre cube de gaz (à 900 calories), il faut théoriquement 700 litres d'air, pratiquement 1 mètre cube ; les 3 mètres cubes de gaz de haut fourneau à consommer pour obtenir 1 cheval-heure nécessitent donc 3 mètres cubes d'air. Le poids spécifique du gaz de haut fourneau est 1,265 à 0° et 760 millimètres ; les 3 mètres cubes pèsent donc 3,795 kil. et les 3 mètres cubes d'air nécessaire à leur combustion 3 × 1,290 = 3,870 kil. Le poids total des produits de la combustion est donc 7,665 kil. par cheval et par heure. Connaissant leur chaleur spécifique (0,24) on calcule leur température, comme il suit :

$$\frac{1\,063}{0,24 \times 7,665} = 580°.$$

Un condensateur à surface permet d'utiliser la chaleur entraînée par ces gaz et de les amener à une température de 100°, le rendement étant

$$\frac{(580 - 100)\ 100}{580} = 82,8\ \%.$$

On pourrait donc utiliser 880 calories sur les 1063 que contiennent les produits de la combustion par cheval-heure. Si l'on emploie un gaz liquéfié : ammoniaque, acide carbonique ou sulfureux au lieu et place de l'eau pour le refroidissement des diverses parties du moteur à gaz et pour celui des produits de la combustion on pourra donc récupérer, d'une part, 1000 calories provenant du refroidissement du moteur, d'autre part, 880 calories (refroidissement des produits de la combustion), soit un total de 1880 calories.

L'effet utile des moteurs à gaz liquéfiés est en moyenne de 20 %. On peut donc transformer 1880 × 0,20 = 376 calories en travail mécanique, ce qui correspond à un travail indiqué de

$$\frac{376 \times 414}{75 \times 60 \times 60} = 0,591 \text{ cheval-heure}.$$

On sait que l'équivalent mécanique de la chaleur est 424 kilogrammètres.

En adaptant à chaque moteur à gaz un moteur à gaz liquéfié, on peut donc augmenter son rendement utile de 14 %, puisqu'aux 637 calories qu'il utilise viennent s'ajouter 376 calories que l'on emprunte aux calories fournies par la combustion du gaz de haut fourneau. L'effet utile total (moteur à gaz et moteur à gaz liquéfié) est donc

$$\frac{637 + 376}{2\,700} = 37,6\ \%.$$

Ce qui revient à dire que la transformation de l'énergie calorifique en énergie mécanique s'effectue avec un rendement de 37,6 % alors que le rendement des meilleures machines à vapeur n'est que de 12 %, c'est-à-dire à peine le tiers de celui-ci.

L'emploi des moteurs à gaz liquéfiés dans l'exemple que nous avons pris dès le début de cette étude permettrait d'obtenir 27 784 × 0,591 = 16 400 chevaux-vapeur sans augmentation de la consommation de gaz de haut fourneau, l'énergie produite directement par ceux-ci étant de 27 784 chevaux.

La construction des moteurs à gaz liquéfiés est, comme nous l'avons dit, une question résolue et le seul obstacle à la généralisation de leur emploi est l élévation des frais de première installation. Le moteur est par lui-même très simple et bon marché mais la condensation de l'acide sulfureux nécessite l'emploi de condensateurs très coûteux.

L'étude qui précède démontre que l'utilisation rationnelle des gaz de hauts fourneaux permet de satisfaire à tous les besoins de l'usine métallurgique en force motrice, lumière et chaleur, et, en outre, de produire un excédent de force motrice considérable, surtout dans le cas où l'usine fabrique elle-même et à proximité le coke qui lui est nécessaire et où l'on a recours à l'emploi de moteurs à gaz liquéfiés.

La force motrice disponible se décompose comme il suit :

Excès disponible de gaz de haut fourneau	3 000 chevaux
» » de houille (coke)	9 500 »
Moteurs à gaz liquéfiés	18 650 »
	31 150 chevaux

L'établissement métallurgique projeté serait donc à même de fournir 31 150 chevaux-vapeur à d'autres entreprises industrielles. La consommation d'eau d'un établissement de ce genre ne serait pas supérieure à celle des établissements de la même importance marchant à la vapeur.

La production totale de gaz de haut fourneau étant de 5 400 000 mètres cubes par 24 heures et la quantité d'eau nécessaire à sa purification au moyen d'un exhausteur à jet de vapeur de 0,33 l. par mètre cube, cette purification nécessite 1782 mètres cubes d'eau par jour. Les moteurs à gaz produisant 27 784 chevaux et leur consommation d'eau étant de 2 litres par cheval-heure, il faut de ce fait

$$\frac{27\,784 \times 24 \times 2}{1000} = 1\,334 \text{ mètres d'eau de réfrigération.}$$

Les machines à vapeur actionnant les trains réversibles et les trains dégrossisseurs produisent 4 500 chevaux au total ; la consommation de vapeur étant de 7 kilogrammes par cheval-heure, il faut, de ce fait :

$$\frac{4\,500 \times 24 \times 7}{1\,000} = 756 \text{ mètres cubes d'eau.}$$

Enfin les moteurs à gaz liquéfié exigent de leur côté 3 litres d'eau par cheval-heure pour le refroidissement, soit

$$\frac{18\,650 \times 3 \times 24}{1000} = 1\,343 \text{ mètres cubes.}$$

La consommation d'eau de l'établissement sera donc au total de 5 215 mètres cubes, soit 3 mètres cubes par minute, soit encore 60 litres par seconde.

Il y aurait lieu d'ajouter à ces quantités l'eau nécessaire pour le lavage du charbon, l'extinction du coke, les réfrigérants servant à recueillir les sous-produits de la distillation et, en outre, le refroidissement des hauts fourneaux, des cylindres de laminoirs, etc. On voit cependant que la consommation d'un établissement de ce genre ne serait pas très considérable. D'ailleurs, le simple fait que les machines à vapeur consomment 7 kilogrammes de vapeur par cheval-heure, alors que les moteurs à gaz ne consomment que 2 kilogrammes d'eau, montre bien qu'il ne saurait y avoir de ce fait aucun empêchement à la substitution des moteurs à gaz aux machines à vapeur.

Les données qui précèdent montrent nettement que l'utilisation des gaz de haut fourneau pour le chauffage et la production de la force motrice est susceptible de faire encore de très grands progrès, bien que beaucoup aient déjà été réalisés, en Allemagne principalement.

Dans l'avenir, les hauts fourneaux ne seront pas seulement considérés comme servant à la production de la fonte, mais on tiendra compte du fait qu'ils constituent de véritables générateurs de gaz susceptibles de suffire largement à tous les besoins de l'établissement métallurgique et, en outre, de produire économiquement de la lumière et de l'énergie pour d'autres entreprises industrielles.

Emploi du minerai de manganèse comme désulfurant dans le procédé Martin à sole basique.

Par **M. A. Riemer**.

(*Stahl und Eisen*, XXIII, p. 1357.)

On est très peu fixé sur le degré de désulfuration que l'on peut atteindre par le procédé d'affinage de la fonte au four Martin à revêtement basique. On admet, en général, que cette désulfuration ne peut guère être poussée très loin et que la fonte employée, qu'il s'agisse du procédé acide ou basique, ne doit pas renfermer plus de 0,1 % de soufre.

On a proposé successivement, pour obtenir cette désulfuration, le carbone, des scories riches en chaux et rendues fusibles, si c'est nécessaire, par addition de spath fluor, des scories renfermant à la fois du protoxyde de fer et de la chaux, et finalement le manganèse métallique.

La plupart des essais sur lesquels s'appuient ces propositions ne sont que des expériences de laboratoire dont on ne saurait tirer de conclusions applicables à la pratique industrielle. Thompson (1) a fait des essais pratiques dans ce sens, mais ses indications sont très incomplètes et ne sauraient résoudre définitivement la question. Il n'a d'ailleurs pas étudié l'action du carbone. En outre, il a négligé de comparer les résultats fournis par une charge additionnée de désulfurant avec ceux d'une charge sans cette addition. Il a même négligé de tenir compte de certains facteurs qui jouent un grand rôle; c'est ainsi qu'il pense avoir établi qu'une addition de quantités croissantes de minerai produit une désulfuration de plus en plus parfaite. Il donne à ce sujet les chiffres suivants :

Quantité de S contenu dans la fonte liquide	Quantité de S contenu dans le métal obtenu	Quantité de minerai ajouté (livres)	Désulfuration obtenue en %
0,053	0,044	129	17
0,014	0,044	356	31,7
0,050	0,040	456	50.0

Un observateur expérimenté ne peut s'empêcher de remarquer que le produit final contient toujours la même proportion de soufre, bien que la teneur de la fonte et la proportion de minerai employé soient très variables. Il en conclura, à bon droit, que l'addition du minerai est sans action dominante. En outre, nous n'avons aucune donnée sur la composition du bain de métal, celle de la scorie et leurs quantités respectives et la durée de l'opération qui doit être proportionnelle à la quantité de minerai ajouté. La connaissance de toutes ces données conduirait à une conclusion entièrement différente de celle de l'auteur et, d'après notre expérience de plusieurs années, l'addition d'une petite proportion de minerai est sans action. La seule chose qui ressorte des chiffres cités plus haut, c'est que la quantité de soufre éliminé est d'autant plus considérable que le métal primitif en contient davantage.

Nous montrerons par la suite qu'une scorie riche en chaux et contenant du protoxyde de fer n'exerce par elle-même qu'une très faible action désulfurante.

Au contraire, le manganèse métallique exerce une action très marquée sur l'élimination du soufre. On peut tolérer une proportion de soufre d'autant plus élevée dans la charge qu'elle renferme plus de manganèse.

Il était naturel de recourir à l'emploi des minerais de manganèse pour réaliser cette désulfuration, et il y a déjà longtemps que divers établissements emploient ces minerais pour améliorer le métal obtenu, mais il n'a presque rien été publié sur ce sujet. La seule indication que j'aie trouvée est la communication de Thompson déjà citée, et elle est fort incomplète. De plus, elle ne concerne pas certains désulfurants, tels que le ferromanganèse, le spath fluor, etc.

Pour établir l'influence du minerai de manganèse lui-même, j'ai traité deux charges dans des conditions aussi identiques que possible, l'une d'elles seulement étant additionnée de minerai de manganèse.

Composition de la charge

N° 1111	N° 1118
960 livres fonte (S = 0,06 ; Mn = 2,35 ; Si = 0,70 ; P = 0,21)	960 livres fonte de même composition
218 livres déchets de laminage (S = 0,12 ; Mn = 0,50)	210 livres déchets de laminage } S = 0,12
32 livres déchets (S = 0,12 ; Mn = 0,50)	32 livres déchets } Mn = 0,50
80 livres calcaire	80 livres calcaire
170 livres minerai de Krivoi Rogir (hématite rouge)	130 livres minerai de fer de Krivoi Roger
	40 livres minerai de manganèse de Nicopol (Mn, 41 %)

Marche de l'opération

Durée du chargement

1 h. 20	1 h. 20

Première coulée de scorie

5 h. 45 après le commencement du chargement

Echantillon de scories n° 1

MnO = 11,66	S = 0,42	MnO = 19,42	S = 0,42

Deuxième coulée de scories

9 h. 45 après le commencement du chargement	6 h. 30 après le commencement du chargement

Echantillon de scorie n° 3

MnO = 13,59	S = 0,41	MnO = 19,81	S = 0,41

Terminaison de la fusion

Au bout de 10 heures	Au bout de 8 h. 40

(1) Voir analyse de ce travail par Ledebur : *Stahl und Eisen*, **1896**, p. 414.

Echantillon d'acier n° 1

Mn = 0,32	Mn = 0,53
S = 0,076	S = 0,075
Si = 0,018	Si = 0,009
P = 0,020	P = 0,021
C = 0,10	C = 0,24

Scorie n° 4

MnO = 13,06 S = 0,47	MnO = 15,45 S = 0,48 Au bout de 8 h. 50. on ajoute 5 livres de minerai de fer et fait écouler une petite quantité de scories.

Acier n° 2

10 h. 15	9 heures
Mn = 0,32	Mn = 0,43
S = 0,077	S = 0,065
Si = 0,016	Si = 0,011
P = 0,021	P = 0,021
C = 0,007	C = 0,11
Après prélèvement de cet échantillon on ajoute 6 livres de spiegeleisen à 25 $^0/_0$ Mn.	Fort bouillonnement

Acier n° 3

10 h. 20	9 h. 10
Mn = 0,35	Mn = 0,38
S = 0,065	S = 0,059
Si = 0,021	Si = 0,010
P = 0.020	P = 0.020
C = 0,08	C = 0,07
10 h. 25	9 h. 15
Addition de 3 livres de ferro-manganèse et ringardage Un échantillon soumis aux essais mécaniques donne de forts bons résultats,	Addition de 1 livre de ferro-manganèse et rincardage. Un échantillon soumis aux essais mécaniques donne de forts bons résultats.

Scorie n° 5

MnO = 19,64 S = 0,51 10 h. 30, addition de 6 livres de ferromanganèse	MnO = 14,75 S = 0,50 9 h. 25, addition de 4 livres de ferromanganèse

Scorie n° 6 (après agitation de la masse)

MnO = 14,01 S = 0,51	MnO = 14,60 S = 0,50

Coulée

10 h. 40 après chargement	9 h. 30 après début du chargement

La prise d'échantillon définitif faite pendant la coulée fournit les résultats suivants :

Charge n°	Mn	S	Si	P	C
1111	0,48	0,072	0,025	0,022	0,09
1118	0,41	0,055	0,014	0,013	0,07

La comparaison de ces résultats fait ressortir de façon incontestable l'action désulfurante du minerai de manganèse. La charge 1111, sans addition de minerai de manganèse, fournit un métal très inférieur à celui de la charge 1118 sous le rapport de la teneur en soufre, bien qu'elle ait reçu 6 livres de spiegeleisen et un supplément de 4 livres de ferromanganèse. La quantité de minerai ajouté à chacune des charges est telle que l'oxydation a été poussée relativement loin et qu'il a fallu ajouter une certaine quantité de spiegeleisen à la charge n° 1111. Le minerai de manganèse possédant un pouvoir oxydant moins considérable que celui de fer, la charge n° 1118 est devenue moins fluide au moment de la fusion, ce qui a permis à la désulfuration de se poursuivre pendant l'affinage. L'élimination du soufre contenu dans la charge n° 1111 a été très peu active malgré les importantes quantités de minerai et de calcaire ajoutées ; celles-ci ne semblent pas avoir d'action nette.

Après avoir ainsi établi l'influence favorable du minerai de manganèse, nous procédâmes à de nouveaux essais avec deux charges identiques formées de fonte riche en soufre, sans addition de riblons et choisie avec une faible proportion de manganèse, de façon à éliminer autant que possible l'action de celui-ci à l'état métallique. La charge additionnée de minerai de manganèse s'affina dans des conditions normales, tandis que l'autre exigea l'addition d'importantes quantités de manganèse sous forme de spiegeleisen et de ferromanganèse.

COMPOSITION DE LA CHARGE

N° 209		N° 212	
1000 livres fonte	Mn 0,75 S 9,27 Si 1,80	1000 livres fonte	Mn 0,75 S 0,27 Si 1,80
50 livres minerai de fer (hématite rouge)		100 livres hématite rouge.	
120 » de manganèse.			

POUR AFFINAGE

N° 209	N° 212
65 livres hématite rouge	50 livres hématite rouge
7 livres ferromanganèse 80 °/₀ Mn	15 » ferromanganèse 80 °/₀ Mn
	30 » spiegeleisen 26 °/₀

MARCHE DE L'OPÉRATION APRÈS FUSION

(*Prélèvement d'un échantillon toutes les demi-heures*)

	Mn.	S.	C.
N° 1	0,80	0,117	1,62
» 2	0,42	0,100	1,31
» 3	0,43	0,100	1,11
» 4	0,33	0,092	0,26
» 5	0,36	0,090	0,21
» 6	0,36	0,088	0,10

Tous les échantillons sont malléables au rouge

	Mn.	S.	C.
N° 1	0,26	0,257	0,96
» 2	0,24	0,258	0,88
» 3	0,19	0,253	0,67
» 4	0,17	0,162	0,10

Tous les échantillons sont cassants au rouge et peu malléables

Dernier échantillon prélevé après addition d'une livre de ferromanganèse.

Addition de 6 livres de ferromanganèse et coulé peu de temps après.

Addition de 2 livres de ferromanganèse; 10 minutes après échantillon n° 5 : Mn 0,18; S 0,190; C 0,05 très cassant au rouge. Au bout de 10 minutes addition de 15 livres de spiegeleisen et 10 minutes après prise d'échantillon n° 6; Mn 0,36; S 0,155; C 0,11. Un quart d'heure après addition de 2 livres de ferro-manganèse; échantillon n° 7 : Mn 0,49; S 0,169; C 0,07 malléable mais encore cassant au rouge.

Charge n° 212. — Au bout de 15 minutes on ajoute de nouveau 15 livres de spiegeleisen. L'échantillon n° 8 prélevé 10 minutes après, renferme 0,42 de Mn, 0,145 S et 0,10 C; il n'est pas martelable. Au bout de 10 minutes on prélève un nouvel échantillon n° 9 : Mn 0,34; S 0,130; C 0,07 cassant à chaud. Après un intervalle de 5 minutes on ajoute 2 livres de ferromanganèse et l'échantillon n° 10 contient : Mn 0,72; S 0,133; C 0,12 se laisse forger et n'est pas cassant au rouge. L'échantillon n° 11 prélevé 5 minutes plus tard donne à l'analyse : Mn 0,38; S 0,142; C 0,065 se laisse aisément forger mais est encore cassant à chaud. La coulée s'effectue après une nouvelle addition de 9 livres de ferromanganèse.

Le métal coulé a donné les résultats définitifs suivants :

	Mn	S	C
Charge n° 209	. . . 0,48	. . . 0,075	. . . 0,09
» 212	. . . 0,59	. . . 0,125	. . . 0,08

Dans les deux cas, les scories étaient très pâteuses après la fusion ; les scories de la charge n° 209 laissaient échapper d'abondantes quantités de gaz sulfureux. Pour l'autre charge, ce fait ne se présentait qu'après l'addition de ferromanganèse et de spiegeleisen. Entre les prises d'échantillons on ajouta de l'hématite rouge, de manière à terminer l'affinage, et ceci conformément aux quantités indiquées dans le tableau. Cette addition a pour effet d'arrêter le dégagement de gaz sulfureux.

L'action désulfurante des minerais de manganèse ressort très clairement. De plus, contrairement à l'opinion généralement admise, on voit nettement que le manganèse contenu dans les minerais à l'état d'oxyde peut être ramené à l'état métallique. En ce qui concerne la charge n° 209, on voit la faible différence de teneur en manganèse existant entre la fonte employée et le bain métallique obtenu. On peut admettre comme certain qu'un grand excès de protoxyde de manganèse protège aussi bien le manganèse que le carbone de la combustion. Si l'on tient compte de la forte proportion de protoxyde de manganèse contenue dans la scorie et de la loi des masses actives, la supposition d'une réduction, peut-être simultanée, de la combustion du manganèse n'apparaît pas tellement improbable.

La plus grande partie du soufre est éliminée pendant la fusion du métal et il n'est pas ultérieurement réabsorbé. Il est très vraisemblable qu'il n'est pas fixé par la scorie, ainsi que le montre le vif dégagement d'acide sulfureux qui gêne les ouvriers au moment de l'écoulement des scories. La présence d'une forte proportion de protoxyde de manganèse dans la scorie entraîne l'élimination très complète du soufre, malgré la fluidité de celle-ci. Il faut faire remarquer en outre que l'addition de manganèse métallique au métal recouvert de cette couche de scorie est très efficace; le bain reste très longtemps à l'état semi-fluide et la désulfuration est très prononcée (de 0,098 à 0,075 °/₀).

La façon de se comporter de la charge n° 212 montre à nouveau qu'une scorie riche en chaux et en protoxyde de fer ne possède par elle-même qu'une très faible action désulfurante lors de la fusion oxydante. Lorsqu'il y a désulfuration, celle-ci doit être attribuée au manganèse ou au carbone. La désulfuration est nulle pendant la fusion du métal; elle ne devient sensible qu'à mesure que le carbone

disparaît et en même temps que la faible proportion de manganèse contenu dans la charge diminue fortement. Lors de l'addition ultérieure de minerai de fer, pour amener l'affinage complet, la scorie devient très fluide ; elle renferme une forte proportion de protoxyde de fer en dissolution. Une certaine proportion de soufre repasse dans le métal à ce moment, ce que l'on ne peut éviter, le carbone et le manganèse étant presque complètement brûlés. La chaux et les scories, riches en protoxyde de fer, ne peuvent agir comme désulfurant qu'avec l'aide du manganèse et du carbone. Ces scories absorbent le soufre sans l'éliminer complètement du métal, et elles le restituent à celui-ci dès que le manganèse et le carbone n'existent plus ou qu'ils sont en quantité insuffisante. Ce n'est que par des additions répétées de spiegeleisen et de ferromanganèse que l'on peut arriver à un degré de désulfuration assez avancé pour que le produit final soit de bonne qualité En raison de ces manipulations multiples, le temps nécessaire à l'affinage d'une charge par cette méthode dépasse de plus d'une heure le temps nécessaire pour l'autre, bien que cette dernière soit sensiblement moins fluide.

Il semble que le manganèse retarde la décarburation au début, mais qu'il ait pour effet de la rendre plus complète une fois terminée.

Le manganèse métallique et les scories riches en protoxyde de manganèse sont des désulfurants remarquables lorsque la scorie renferme une proportion suffisante de MnO. Il y a encore lieu de faire remarquer que l'analyse de l'échantillon n° 10 et l'essai final de la charge n° 212 justifient l'opinion que l'on a de la neutralisation de la fâcheuse influence du soufre par la présence simultanée d'une proportion convenable de manganèse. Malgré la proportion élevée de soufre (0,125 %) ce métal possède toutes les qualités d'un acier fondu de bonne sorte ; le manganèse constitue un auxiliaire précieux pour combattre les effets du soufre qui est le plus dangereux des ennemis du fer.

Il y a peut-être plus de raisons encore pour redouter les effets de l'oxygène, et il arrive très fréquemment que les mauvaises qualités de coulées que l'on attribue à la présence du soufre sont en réalité dues à celle de l'oxygène.

Les fours à sole basique permettent de traiter avantageusement les fontes les plus riches en soufre. Il est absolument inutile de prescrire pour cette opération de n'employer que des fontes renfermant, au maximum, 0,1 % de soufre ; un bon contremaître de fabrication peut arriver à traiter avec économie des fontes beaucoup plus riches en soufre. A l'appui de cette assertion, je donnerai l'exemple suivant, relatif au traitement de déchets de coulée renfermant presque 1 % de soufre.

La charge se composait de 1 000 livres de fonte (Mn 0,45 ; S 0,84 à 0,92 ; Si 0,17), 125 livres de calcaire, 130 livres d'hématite et 140 livres de minerai de manganèse. La charge devient très fluide après fusion et le premier échantillon donne les chiffres suivants : Mn 0,13, S 0,22, C 0,04. La scorie s'écoule continuellement en dégageant beaucoup de gaz sulfureux sans que sa teneur en soufre dépasse jamais 1,5 %. Après une addition de 15 livres de fonte à 4 % de silicium et 25 livres de calcaire, le bain possède la composition suivante : Mn 0,19 ; S 0,23 ; C 0,045. On fait alors successivement les additions suivantes : 25 livres de fonte, 5 livres calcaire, puis à nouveau 10 livres spiegeleisen à 26 % de Mn et 10 livres de calcaire. Au début du bouillonnement, la charge possède la composition suivante : Mn 0,24 %, S 0,185, C 0,06, et au bout d'un quart d'heure : Mn 0,20, S 0,192, C 0,045.

On remarque une légère augmentation de la teneur en soufre dûe vraisemblablement à ce que l'écoulement continuel de la scorie primitive a abaissé considérablement sa teneur en protoxyde de manganèse. Au bout de 10 minutes, on ajoute à nouveau 25 livres de fonte et prélève 20 minutes après un échantillon renfermant Mn 0,19, S 0,208, C 0,045. On introduit à nouveau 5 livres de calcaire et 10 livres de spiegeleisen, en même temps que l'on élève la température du bain. Après une nouvelle addition de 2 livres de ferromanganèse on prélève un nouvel échantillon qui ne peut être forgé et possède la composition : Mn, 0,33, S 0,105, C 0,06. On ajoute à nouveau 2 livres de ferromanganèse et un nouvel échantillon prélevé (Mn 0,63, S 0,163, C 0,07) peut être aisément forgé, mais est cassant au rouge, ce qui amène une nouvelle addition de 2 livres de ferromanganèse. Un nouvel échantillon donne Mn 0 51, S 0,172, C 0,06. L'essai mécanique montre qu'il est cassant, ce qui est vraisemblablement dû à la présence d'une forte proportion de protoxyde de fer dissous.

Au bout de quelque temps, on ajoute à nouveau 10 livres spiegeleisen, 10 livres de calcaire et 2 livres de ferromanganèse. Les résultats de l'analyse sont plus satisfaisants : Mn 0,50, S 0,155, C 0,07 ; il est visible que le métal est encore trop chargé d'oxydule. Un nouvel échantillon prélevé au bout de 20 minutes donne Mn 0,34, S 0,144, C 0,05 et l'on ajoute 25 livres de spiegeleisen et 10 livres de calcaire que l'on laisse réagir pendant un quart d'heure. Une nouvelle analyse faite à ce moment indique : Mn 0,38, S 0,136, C 0,07. L'échantillon prélevé après nouvelle addition de 2 livres de ferromanganèse donne, au bout de 5 minutes, le résultat suivant, satisfaisant sous tous rapports : Mn 0,53, S 0,129. C 0,07. La coulée s'effectue après une dernière addition de 5 livres de ferromanganèse.

Le produit obtenu a donné, lors des essais, les résultats suivants : Mn 0,56, S 0,120, C 0,08. La résistance à la rupture est de 33 kilogrammes par millimètre carré, l'allongement de 29 %. Le métal se laisse forger, laminer et souder très aisément.

En terminant, nous ferons remarquer que l'on peut aisément traiter une charge sans addition de ferromanganèse ou de spiegeleisen, à la condition que la proportion de minerai de manganèse ait été bien calculée et l'opération bien conduite Le choix des éléments composant la charge doit être fait de façon telle que le bouillonnement de la masse puisse être maintenu pendant environ une demi-heure sans nouvelle addition de minerai. Au début du bouillonnement, le métal est fluide et cassant au rouge, il devient rapidement pâteux jusqu'à ce qu'un échantillon ne montre plus qu'un grain très peu prononcé. On doit choisir ce moment pour effectuer la coulée si l'on veut obtenir un acier doux. Le métal n'est pas cassant à chaud et le bain aussi tranquille que si l'on avait ajouté du ferrosilicium. L'analyse indique que le manganèse de la scorie n'est pas réduit pendant cette période de bouillonnement. On doit donc admettre que le protoxyde de manganèse agit favorablement sur le dégagement des gaz contenus dans le bain métallique.

ELECTROCHIMIE

Les progrès de la fabrication électrolytique du chlore et des alcalis pendant les deux dernières années

Par **M. A. Neuburger**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XVII, 1437.)

Il existe peu de branches de la chimie appliquée où l'on observe un si rigoureux secret que dans l'électrolyse des chlorures alcalins. Les avis sont partagés sur la nécessité de cette rigueur. Les uns estiment qu'elle est justifiée par l'union toujours plus intime des fabriques allemandes qui n'ont aucune raison de fournir des indications à la concurrence étrangère, l'étranger, au contraire, ce qui prouverait peut-être la justesse de la première opinion, cherche à montrer que ces secrets sont absurdes. Quoiqu'il en soit, l'état actuel des choses n'était pas pour nous faciliter la tâche. Nous avons dû renoncer, dans ce qui suit, à traiter certains points dont la divulgation n'aurait favorisé certes en rien la concurrence étrangère, mais que les fabriques intéressées n'ont pas autorisée.

Bien qu'on puisse dire que la préparation électrolytique du chlore et des alcalis est assez connue, l'année 1902 marque cependant un point spécial pour ces procédés, soit par l'agrandissement d'usines importantes, soit par la création de nouvelles installations, soit par des publications et des brevets importants, soit, enfin, par la situation du marché caractérisée spécialement par la baisse sur le chlorure de chaux. Nous reviendrons au cours de cette revue sur ces points spéciaux. Signalons seulement ici que c'est depuis 1902 que le procédé dit à la cloche, après avoir brillamment démontré sa viabilité, commence à menacer les procédés plus anciens basés sur l'emploi des diaphragmes ou d'une cathode de mercure. Nombre d'usines allemandes, en particulier, ont introduit le nouveau procédé en lieu et place de leurs anciennes installations électrolytiques plus compliquées. Il est à désirer que cette innovation permette à l'industrie allemande de lutter plus avantageusement encore contre la concurrence étrangère. Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'objection qu'on a fait au procédé à la cloche d'être moins parfait au point de vue technique que ses devanciers. Cela serait encore à prouver et, dans l'introduction des méthodes nouvelles, il faut envisager plutôt les possibilités que les perfections actuelles.

Dans cette revue, outre la préparation du chlore et des alcalis nous étudierons aussi celles qui lui sont intimement liées, des chlorates et des hypochlorites.

A. Chlore et alcalis

1. *Procédés avec diaphragme.*

Le grand événement, en ce qui concerne les procédés utilisant un diaphragme, a été la mise en marche des nouvelles installations de la « Electrolytic-Alkali C° », à Middlewich (Cheshire, Angleterre). Bien que non complètement terminées, elles commencèrent à fonctionner en essais en avril 1901, avec 19 bacs. En 1902, on mit en service 112 bacs, munis des perfectionnements indiqués par l'expérience acquise. Actuellement, 150 bacs sont en fonctionnement. On se sert du procédé Hargreaves-Bod qui a été étudié dix ans durant dans l'installation de Hargreaves à Farnworth. Hargreaves est, en effet, un des premiers pionniers de l'électrolyse des chlorures alcalins.

Nombre de publications (*Electr. World*, **1902**, I, 968, II, 697-970 ; *Electrician*, XLVIII, 807, L, 18 ; *Electroch. Ind.*, I, 143, etc.) montrent l'intérêt qu'a excité cette usine, la seule travaillant par ce procédé, qui, au reste, accueille favorablement les visiteurs. La « Electrolytic Alkali C° » a acquis un terrain de quelques centaines d'acres à Middlewich, elle y a pratiqué des forages atteignant 200 pieds qui pénètrent dans des salines. Les saumures sont pompées et envoyées directement aux électrolyseurs. Les bacs sont des caisses en fonte, revêtues intérieurement de briques vernissées, longues de 3 mètres, larges de 0,5 m. et hautes de 0,5 m. Dans chaque bac se trouvent deux diaphragmes sur la composition desquels on ne sait rien, mais qui doit se rapprocher de celle jadis employée par Hargreaves à base de silicates et d'amiante. Ces diaphragmes divisent le bac en 3 parties dont les 2 extérieures forment les compartiments cathodiques et l'intérieure le compartiment anodique. Les cathodes sont des toiles de fil de cuivre, l'anode est en charbon de cornue. Le liquide salé arrive par la partie inférieure du bac et sort par sa partie supérieure. En traversant le compartiment anodique, les 2/3 du sel employé sont décomposés, quant au reste on peut le laisser perdre, le prix en étant si bas que la récupération n'en serait pas rénumératrice. Le chlore est dégagé sous une légère dépression afin qu'il ne se dégage pas à l'air en cas de défaut d'herméticité des appareils. Ce qu'il y a de particulièrement intéressant c'est que le diaphragme et la cathode sont réunies en un tout.

La suite des manipulations n'est intéressante qu'en ce qui concerne la lessive alcaline. La soude est séparée de la cathode-diaphragme par un courant de vapeur, en même temps, on insuffle de l'acide carbonique pour la transformer en carbonate. Ce gaz provient des chaufferies de l'évaporation, il est obtenu en quantité suffisante sans grands frais. La durée moyenne des diaphragmes est de 70 jours, mais dans quelque cas, ils subsistent durant un temps double. En déduisant le temps nécessaire au remplacement des diaphragmes, en trouve que les bacs travaillent 23 heures et demie par jour. Les seuls produits fabriqués sont le carbonate de soude et le chlorure de chaux. Celui ci renferme 37,5-39 % de chlore. Il est absolument sec, n'absorbe pas l'humidité et ne devient pas pâteux, ce qui tient à ce qu'il est absolument exempt de chlorure de calcium.

La distribution électrique est installée de façon que chaque bac puisse être mis hors circuit séparément. Une rangée de 16 bacs consomme 2 500 ampères sous 60 volts, soit 3,7-3,9 volts par bac. Trois rangées de 16 bacs sont couplées en séries et alimentées par une dynamo spéciale. La densité du courant dans les conducteurs est de 10 ampères par millimètre carré. La consommation moyenne d'une série de trois rangées de bacs est de 360 kilowatts, sa production hebdomadaire est d'environ 55 tonnes de chlorure de chaux et 85 tonnes de carbonate de soude. Il est intéressant de constater que quatre mois et demi après l'ouverture définitive de l'usine en 1902, on pouvait tabler sur un bénéfice net de 2 141 £. Même actuellement, l'installation n'est pas complète. elle doit comprendre 280 bacs. L'ouverture de cette fabrique a forcé la « Electrochemical C° », à Saint-Helens, à fermer ses portes.

Bien que l'usine de la « Electrolytic Alkali C° », soit la seule de son genre, elle ne nous apprend pas grand chose sur la technique du procédé. L'anode résiste au chlore parce que le matériel dont elle est formée est très résistant.

André Brochet et Georges Ranson (D. R. P. 133186) cherchent, au contraire, à obtenir par le procédé lui-même la résistance de l'anode. Leur procédé consiste à employer comme liquide cathodique une solution aqueuse de chlorure alcalin et comme liquide anodique la même solution additionnée de 130 grammes par litre de sulfure alcalin. Cette concentration, en cours de marche, ne doit pas descendre au-dessous de 90 grammes au litre. On remarque la décroissance de cette concentration en observant l'accroissement du voltage aux bornes, aussi est-il avantageux de travailler avec une solution renfermant jusqu'à 200 grammes de sulfure au litre. L'électrolyse s'effectue dans un appareil à diaphragme. L'anode est en charbon, plomb ou platine, la cathode est en fer. La densité du courant à la cathode est, d'après les auteurs du procédé, de 5 ampères par centimètre carré, la force électromotrice est de 1,5 volt. On maintient la température entre 40° et 50°. S'il y a oxydation anodique, il se produit de l'hyposulfite avec dépôt de soufre.

Un procédé comme celui de Hargreaves et Bird devait forcément trouver des imitateurs et il existe en effet des brevets postérieurs et « voisins », tel est par exemple l'appareil de Moore qui fonctionne à la « Moore Electrolytic C° », à Portland (Maine) (*Electroch. Ind.*, I, 215 ; *Amer Pat.* 703289 et 716804). La base du procédé est l'emploi d'un diaphragme assez poreux pour que la cathode, de consistance poreuse aussi, soit constamment baignée par un afflux de liquide venant de l'anode. Ce liquide ne doit séjourner dans le compartiment cathodique qu'autant qu'il est nécessaire pour son électrolyse. Par suite de la grande porosité du diaphragme, le liquide anodique vient entraîner la soude. L'emploi de vapeur, contrairement à ce qui se passe pour le procédé Hargreaves et Bird, n'est donc pas nécessaire ici. D'après les indications de l'auteur, il passe à l'heure 3 litres de liquides par mètre carré de diaphragme. La température est de 80°. La densité de courant à la cathode de 440-510 ampères par mètre carré. Dans le brevet américain 703289, Moore indique qu'un défaut de l'appareil Hargreaves-Bird réside dans le fait que la chaux et la magnésie, précipités à la cathode, obstruent le diaphragme.

Il prétend y remédier en plaçant la cathode-diaphragme, constituée par le diaphragme en papier d'amiante et la cathode en toile métallique et métal perforé dans un récipient en forme de cloche. Entre celui-ci et la cathode il reste un espace vide dans lequel se rassemble l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau. Dès que cet espace est rempli d'hydrogène, il ne doit plus se déposer de chaux ni de magnésie, mais les sels de ces bases doivent s'écouler, avec le liquide cathodique, par le tube de décharge, qui sert aussi au départ de l'hydrogène. L'anode est munie à sa partie supérieure d'une cavité renfermant du mercure pour établir la connexion avec le circuit. La cloche est fermée en bas par le fond. Le dispositif sert à établir la constance du niveau. On voit facilement qu'il y a là un trompe-l'œil, la séparation de la chaux et de la magnésie ne peut être modifiée en rien par la présence d'hydrogène au lieu d'air. C'est une revendication pour tourner un brevet et il est difficile de comprendre comment l'office américain, ordinairement sévère, a pu l'admettre. Sans elle, en effet, par la cathode-diaphragme et la disposition de l'électrolyseur, l'appareil correspond absolument à celui de Hargreaves.

L'électrolyseur de Sommer à Cambridge (*Amer. Pat*, 707804) se distingue par la composition spéciale du diaphragme. Le diaphragme est en sable, le récipient, en tôle, sert de cathode. Dans celui-ci est placée, sur un fond de sable recouvrant la partie inférieure de l'appareil, une cloche en grès qui forme le compartiment anodique. Le liquide ne peut donc passer d'un compartiment à l'autre qu'à travers le sable. On peut se demander si cet appareil, qui présente au moins le mérite de la simplicité, offre toutes les conditions requises pour un bon électrolyseur.

Le procédé de Seibert et Tempel (*Eng. Pat.*, 9812, **1902**) est voisin du précédent. Les auteurs ont cherché aussi à perfectionner le diaphragme et à le constituer d'une façon simple et peu coûteuse. Ils entourent l'anode d'un garnissage en coke réduit en petits fragments. On ne sait encore rien sur les résultats qu'ils ont obtenus ; mais il est à prévoir que leur dispositif ne doit pas agir beaucoup mieux que le sable de Sommer. Idée intéressante, Seibert et Tempel divisent en deux parties le chlore produit, l'une est mélangée à du liquide cathodique pour obtenir de l'hypochlorite, l'autre est dirigée dans des tours d'absorption dans lesquelles ont fait arriver de l'eau et le chlore est récupéré tel quel.

Adolphe Wunsche (D. R. P. 139661) veut simplifier le dispositif servant à l'amenée du courant aux électrolyseurs tout en complétant l'électrolyse. Il part du principe des électrodes bipolaires et de la réunion d'une série d'électrolyseurs munis de ces électrodes, afin d'obtenir l'avantage de la suppression des conducteurs métalliques entre les pôles de noms contraires d'une rangée d'électrolyseurs couplés en série. On supprime en même temps les contacts difficiles à maintenir propres. Malgré ces avantages, les électrolyseurs à électrodes bipolaires ont trouvé peu d'emplois techniques parce que les avantages qu'ils présentent sont plus faciles à réaliser avec les électrodes unipolaires. L'emploi des électrolytes bipolaires pour les électrolyseurs à diaphragme est presqu'inconnu et c'est celui-là même que Wunsche veut généraliser. Dans ce but, il a construit un électrolyseur à marche continue affectant l'apparence d'un filtre-presse. Les compartiments sont formés par des électrodes bipolaires séparées par des dia-

phragmes. Les éléments appliqués les uns contre les autres, ils sont disposés de façon à constituer à la partie supérieure deux canaux disposés suivant la longueur de l'appareil et formant des « chambres à écume ». Des parois perpendiculaires à l'axe de l'appareil et n'atteignant pas son couvercle sont disposées de façon à faire communiquer tous les compartiments anodiques avec l'une des chambres à écume et tous les compartiments cathodiques avec l'autre grâce aux canaux. Ces parois sont aussi destinées à ce que l'électrolyse traverse successivement toutes les chambres et empêchent que des électrolytes de même nom, mais de potentiel différent, se rencontrent directement dans la chambre à écume. Cet appareil présente certainement des avantages ; il reste à savoir si l'inventeur réussira à vaincre les préjugés que l'expérience a amené les techniciens à garder contre les électrodes bipolaires.

Chaplin et Halloran ont construit un autre appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins (*Amer. Pat.*, 695033). Le compartiment anodique est une chambre annulaire à l'intérieur de la paroi externe. La cathode, en cuivre, affecte la forme d'une spirale.

Parmi les mémoires techniques sur les procédés avec diaphragme, nous citerons la revue de Clinton Paul Townsend (*Electroch. Ind.*, I, 83) qui traite des dispositifs les plus connus et un travail de Hobart sur de nouveaux principes pour la préparation électrolytique de la soude et du chlore (*Electroch. Zeits.*, VIII, 173). Nous reviendrons brièvement plus loin sur quelques mémoires purement scientifiques.

2. *Procédés au mercure.*

De même que le procédé Hargreaves Bird est le prototype des appareils à diaphragmes les plus récents, de même le procédé Castner-Kellner est la base des dispositifs nouveaux utilisant une cathode mercurielle. Mais ce procédé lui-même a été perfectionné, en particulier par Maurau, directeur de la « Castner Electrolytic C° », à Saltville. Ces perfectionnements sont essentiellements les suivants (*Jahrb. f. Elek.* IX, 642) : Les cathodes du compartiment médian, autrefois constituées par des plaques, sont remplacées par des treillis métalliques. De plus, on a réalisé une économie de 20 % sur la force électromotrice en rapprochant à la distance d'un demi-pouce les anodes de charbon de la surface du mercure. Le liquide électrolytique est refroidi artificiellement, de façon que la température ne dépasse pas 40° ; on évite ainsi la production de chlorate. La densité du courant est de 110 ampères par pied carré, à l'anode, elle atteint 150 ampères. Les électrolyseurs absorbent 630 ampères sous 4,3 votts ; le rendement du courant est de 90 %.

Le procédé de Blackmore à Mount-Vernon (*Electr. World*, XCIII, 986) est analogue au précédent. Comme dans d'autres modifications du type primitif, celle-ci présente l'inconvénient d'un compartiment spécial pour la décomposition de l'amalgame formé dans l'électrolyseur. Blackmore provoque le mouvement du mercure et de l'amalgame dans les diverses parties de son appareil par simple différence de densité. Cette différence est utilisée grâce à divers orifices et à diverses hauteurs des amalgames formés. Après avoir cédé son sodium, le mercure est repompé dans le premier compartiment de façon que la cathode soit toujours formée par du mercure frais. Une autre nouveauté du procédé Blackmore réside dans l'obtention de la lessive caustique à partir de l'amalgame. Nous renonçons à donner le détail de son dispositif assez compliqué — essentiellement une cuve divisée en deux par un diaphragme — son efficacité étant fort douteuse.

Le système Bells (*Amer. Pat.*, 673754) est aussi assez voisin de celui de Castner-Kellner ; on a aussi cherché à introduire une innovation dans l'élimination du sodium de l'amalgame. La méthode consiste à préparer d'abord l'amalgame dans un électrolyseur *ad hoc*. Des deux côtés de celui-ci et reliées à lui par des tuyaux, se trouvent des cuves pour la décomposition de l'amalgame. La pression des gaz formés pendant l'électrolyse le force à passer dans ces cuves. La pression de l'hydrogène produite par l'action du sodium sur l'eau ramène le mercure dans l'électrolyseur. La pression gazeuse est réglée automatiquement. Le procédé est en étude depuis deux jours dans une installation d'essai spéciale de la « Pennsylvanie Salt Manufacturing C° » à Wyandotte. Il semble que l'on n'ait pas encore obtenu les résultats désirés puisque la fabrication ne se fait pas encore en grand.

Anderson (*Electr. World.*, L, 8) a cherché à améliorer la production de l'amalgame en réduisant à un minimum l'action de l'électrolyte sur le sodium dans l'électrolyseur. Grâce à cette action, il se forme de l'hypochlorite qui attaque les charbons et, par suite, dilue aussi le chlore. D'après Anderson, la décomposition de l'amalgame est moins due au contact de la masse de l'électrolyte qu'à la faible couche de liquide qui se trouve entre le fond de l'appareil et le métal ; il a donc cherché à éliminer la formation de cette couche. Son électrolyseur est une caisse fermée munie d'un tube d'arrivée et d'un tube de sortie pour l'électrolyte. Les gaz se dégagent. Les anodes sont transversales. Le mercure cathodique arrive et coule autour d'une paroi centrale et pénètre dans l'appareil de purification. Le fond de l'électrolyseur est constitué par une plaque poreuse munie sur les côtés et au centre de rehausses s'élevant jusqu'un peu au-dessous de la surface du mercure. Ces rehausses sont traversées par de nombreux canaux verticaux. L'électrolyte pénètre par ces canaux dans la plaque poreuse et ressort de celle-ci au-dessous de la face inférieure de la cathode. Il se forme ainsi entre la couche inférieure et le liquide du bac un contact électrolytique qui suffit à équilibrer la tension de dissolution du sodium. D'après diverses communications, ce mode de construction paraît être avantageux.

Kelly (*Electr. World.*, L, 8) a cherché, comme Anderson, à rendre plus complet le processus de formation de l'amalgame. Dans l'appareil Castner, le sodium se produit à la surface du mercure et grâce au mouvement de celui-ci se répartit peu à peu dans sa masse. Ce mélange influe beaucoup sur l'oxydation ultérieure du sodium. Pour réduire la durée de cette opération, Kelly a cherché à empêcher que l'amalgame formé se mélange au reste du mercure. Dans ce but, outre quelques modifications de détail, il donne un lent mouvement horizontal qui maintient, en une certaine mesure, l'amalgame en glissement sur le mercure. Cette idée n'est pas neuve, mais Kelly a le mérite de l'avoir mise à exécution et cela par des moyens très simples. Le mouvement de l'électrolyseur est donné au moyen d'un excentrique réuni à une bielle. L'amalgame vient ainsi continuellement en contact avec l'eau qu'il décompose faci-

lement. La solution saline se trouve dans la cloche qui renferme aussi l'anode en charbon et qui est munie des tubes d'arrivée et de sortie de l'électrolyte. Le chlore se dégage.

Mactear (*Amer. Pat.*, 705264) propose, dans le même but, un autre mode de déplacement de l'amalgame. Celui-ci est mis en mouvement au moyen d'une vis dans un appareil qui est à la fois l'électrolyseur et le laveur de l'amalgame. L'appareil est de section cylindrique ; dans le mercure qui se trouve au fond est noyée une vis sans fin qui fait passer le mercure, par un canal spécial, dans une cuve de lavage placée latéralement. La lessive sodique s'écoule dans ce compartiment, le mercure retourne à l'électrolyseur par une faible ouverture pratiquée à une hauteur déterminée dans la paroi.

On obtient un mouvement du mercure dans la cuve de décomposition de l'amalgame en plaçant dans celle-ci une électrode accessoire et tantôt par elle, tantôt par le mercure, on fait passer le courant électrique. Quant à l'électrolyseur lui-même, il est caractérisé par la superposition d'une série de cuvettes dans lesquelles le mercure s'écoule continuellement et qui forment paroi. Outre sa simplicité, l'appareil aurait l'avantage d'avoir une faible résistance électrique. Il consommerait peu de mercure et fournirait des produits très purs.

Kynaston (D. R. P. 126317) opère aussi avec une série de cuvettes superposées et son dispositif se rapproche aussi du précédent en ce que le mercure s'écoule continuellement d'une cuvette à l'autre. Mais son but est principalement d'augmenter autant que possible la surface de la cathode mercurielle. Il l'atteint en intercalant des anodes verticales en charbon et des piles de cuvettes profondes d'un demi-pouce dans le creux desquelles vient se loger le mercure Aux extrémités de l'appareil, les cuvettes sont réunies les unes aux autres par des canaux, de sorte que le mercure versé d'une façon continue dans la cuvette supérieure les traverse toutes avant d'atteindre le fond de l'appareil. Là il est repris pour être lavé et recommencer son cycle. Le mercure doit avoir la même hauteur dans toutes les cuvettes, aussi les orifices de départ sont-ils entourés d'une surélévation de 3/8 de pouce. Les ouvertures servent à l'abduction et à la sortie du liquide électrolytique et au départ du chlore. Il est l'orifice d'amenée du mercure, le départ de l'amalgame. Ultérieurement Kynaston a cherché à créer dans son électrolyseur un couple voltaïque, entre le mercure et des treillis métallique qu'il y introduit. Il semble bien douteux que ce dispositif, qui ne peut que nuire à l'égalité de la répartition du courant, puisse présenter un avantage quelconque pour un procédé où cette égalité surtout est nécesaire. Le départ du chlore doit aussi être rendu plus difficile, il y a donc lieu d'attendre pour décider si c'est ou non une amélioration industrielle.

Gilmour, de Glasgow, cherche aussi à agir par un mouvement spécial du mercure (D. R. P. 139389). L'électrolyseur proprement dit est placé à l'intérieur d'un récipient où se fabrique la lessive caustique et dans lequel une pompe introduit le mercure par secousses. En outre, l'appareil de décomposition de l'amalgame est muni de dispositifs spéciaux pour éviter que la solution qui s'y forme se mêle au liquide de l'électrolyseur. L'agitation mécanique du mercure et l'emploi de refroidisseurs spéciaux sont supprimés. Le contact constant d'une combinaison alcaline empêche l'attaque du mercure par le chlore et l'encombrement de l'appareil est très restreint. Nous ne décrirons pas la partie mécanique du dispositif qui est assez compliquée et peu intéressante pour le chimiste.

L'appareil Rhodin a subi de nombreux perfectionnements dus soit à son inventeur J. B. A. Rhodin de Manchester, soit à B. E. F. Rhodin. Avant de les passer en revue, nous rappellerons que dans l'appareil Rhodin (*Jahrb. f. Elek.*, IX, 646), on provoque le mouvement du mercure par les variations de niveau d'une cloche mue elle-même par l'hydrogène dégagé lors de la décomposition de l'amalgame. Comme on le voit, les procédés d'agitation du mercure sont nombreux et l'ingéniosité des chercheurs s'est répandue sur un vaste champ. Nous reviendrons à la fin de ce paragraphe sur le côté financier de l'exploitation de l'appareil Rhodin. L'appareil de B. E. F. Rhodin est du type du précédent ; il a été étudié à Camden (New-Jersey) par l' « American Alkali C° » ; il ressemble, d'une façon générale, à celui qui est exploité depuis 1902, sur la base de 600 HP. par la « Canadian Electrochemical C° », à Sault-Sainte-Marie au Canada. L'électrolyseur Rhodin est constitué par un récipient ouvert en fer, dans lequel se trouve la cathode mercurielle et l'eau nécessaire à la formation de la lessive sodique. Dans ce récipient s'en trouve un autre, mobile circulairement, en poterie vernissée, qui porte les anodes et qui est rempli de la solution de chlorure de sodium. Les anodes sont fixées sur supports en forme de segments et sont très nombreuses. L'électrolyte est introduit par le tube central et par les tubes radiants directement sous les anodes de sorte que le refoulement maximum ait lieu. L'excès de liquide est éliminé par les dégorgements spéciaux. Les anodes sont des baguettes de charbon dont l'extrémité inférieure est la partie active ; elles sont vissées dans un support également en charbon et cela au moyen d'un long pas de vis, de sorte que la longueur de chaque baguette peut être modifiée. Quand on fait tourner lentement la cloche, les anodes, circulent sur toute la surface du mercure qui s'enrichit en sodium, en continuant cette rotation, il vient au contact de l'eau et forme la lessive.

C. J. Reed, qui n'est pas un inconnu en électrochimie ni dans le domaine de l'électrolyse des chlorures alcalins, a aussi inventé un nouvel électrolyseur à mercure (*Amer. Pat.*, 699414). Il utilise le courant pour la décomposition de l'amalgame, mais avec une densité différente de celle de l'électrolyseur. Pour ne pas employer deux sources d'énergie différentes et ne pas en perdre dans des résistances accessoires, il utilise les électrolyseurs eux-mêmes comme résistance en couplant deux cuves de décomposition en parallèle pour un électrolyseur en série sur elles. Pour mettre en mouvement le mercure, Reed emploie une sorte de drague entre deux cuves successives. Le mercure ne s'écoule ainsi pas en courant continu mais en portions distinctes de bac en bac, ce qui évite les courts-circuits. Ce dispositif, en raison du poids du mercure, doit présenter l'inconvénient qu'il faut faire entrer en ligne de compte l'énergie employée à alimenter les moteurs actionnant les dragues.

Wilson meut aussi le mercure mécaniquement (*Amer. Pat.*, 693678) : Il utilise une roue à aubes qui se meut à la fois dans le mercure et dans la lessive et en favorise le mélange. Son procédé ne présente pas d'autre point intéressant.

L'appareil de « the Commercial Developement Corporation Ld » (D. R. P. 117971) est très voisin de l'appareil Rhodin. Il s'en distingue par le fait que le récipient interne rotatif est divisé horizontalement par une cloison poreuse en deux compartiments, l'inférieur, devant servir à recevoir les impuretés, est la cathode mercurielle, l'anode en cuivre et un récipient où se déposent les impuretés.

A côté de ceux que nous venons de signaler, il existe encore beaucoup de nouveaux appareils pour le procédé au mercure ; mais ils ne présentent rien d'essentiel. Fruesdell, à Pettsfields (Massachussets), emploie un électrolyseur, très long et très bas (*Amer. Pat.*, 712238), fonctionnant à peu près comme celui de Reed avec des densités différentes du courant dans l'électrolyseur et dans la cuve à décomposition de l'amalgame ; mais il se sert de circuit accessoire. Le Sueur (*Amer. Pat.*, 676531) dispose le mercure sur une toile métallique, de façon qu'il soit cathode dans l'électrolyseur et anode dans le bac à décomposition qui contient l'électrolyseur. Il s'est rendu compte lui-même de l'inconvénient de son procédé : l'obstruction des mailles de la toile métallique et il a introduit un système d'entonnoirs destinés à purifier le mercure. L'appareil de La Cour et Rink (*Eng. Pat.*, 5718, **1902**) ne présente absolument rien de nouveau ni de remarquable.

Nous reviendrons plus loin sur les travaux purement scientifiques intéressant le procédé au mercure, il n'a pas paru de travaux techniques intéressants en 1902.

Par contre, J. G. A. Rodin a donné à l'Union des techniciens suédois une conférence qui constitue une des rares publications d'un homme du métier sur le rendement [1] du procédé au mercure (*Elektroch. Zeits.*, IX, 4). L'intérêt de ces chiffres et la qualité du conférencier nous a engagé à les reproduire. Nous rappellerons qu'ils sont basés sur les données des usines exploitant le procédé Rhodin en Amérique et en Angleterre et que l'on suppose l'installation effectuée au voisinage d'une chute d'eau. On admet une utilisation de 3 000 HP et un rendement du courant de 90 %. Dans ces conditions on calcule comme il suit les dépenses et les recettes par journée de 24 heures :

Dépenses

		Couronnes
20 tonnes de sel à 15,00 couronnes		300,00
15 » de chaux à 10,00 couronnes		300,00
48 000 kilowatts à 0,7 ore		336,00
Usure des anodes		200,00
Emballage de 30 tonnes de chlorure de chaux (13 couronnes la tonne)		390,00
» 15 » de soude en bonbonnes (5,4 couronnes la tonne)		81,54
Concentration de la soude		300,00
Salaires :		
60 ouvriers (électrolyse) à 3 couronnes	180,00	
15 manœuvres à 2,50 couronnes	37,50	
10 ouvriers au chlorure à 4,50 couronnes	45,00	
6 » à la concentration à 4,00 couronnes	18,00	
5 » à la machine à 3,60 couronnes	18,00	
6 » à la réparation à 3,00 couronnes	18,60	316,50
Frais généraux (100 000 couronnes par an)		333,33
Transport, 46 tonnes à 15,00 couronnes		690,00
10 % amortissement sur fabriques et machines		422,13
5 % » sur le mercure		92,40
Total		2691,90

Recettes

15,1 tonnes de soude caustique à 198 couronnes	2 989,80
30,0 » de chlorure de chaux à 123,75 couronnes	3 312,50
Total	6 072,30
Bénéfices net par jour	3 040,40
Soit par an (300 jours)	912 120,00

représentant 25,4 % du capital engagé (3 600 000 couronnes).

Ce résultat est établi au cours de la soude et du chlorure de chaux, au moment de l'établissement du calcul. Le cours actuel étant inférieur, on trouve :

15,1 tonnes de soude caustique à 162 couronnes	2 446,20
30,0 » de chlorure de chaux à 90 couronnes	2 700,00
Total	5 146,20

Bénéfice net par jour 1484,30 couronnes, soit par an 446 290,00, ce qui représente 12,4 % du capital engagé.

Dans ce calcul, on a pris comme base un capital de 3 600 000 couronnes (5 040 000 fr.) qui, d'après Rhodin, est sûrement trop élevé ; on arriverait donc à un intérêt plus élevé du capital. Le fait, singulier au premier abord, que le coût de la matière première, le sel, ne représente que 8,2 % du capital engagé s'explique par le fait que l'installation est prévue pour 2 000 H. P. Pour une usine plus faible, la proportion des frais d'achat du sel serait sûrement plus élevée [2].

(1) Une couronne (krona) = 100 ore = 140 centimes.

(2) Il y a évidemment là une erreur de la part de l'auteur. Pour une installation plus faible, tous les frais accessoires seraient augmentés par tonne de matière traitée, et le prix d'achat du sel représenterait une fraction encore plus faible des frais totaux (Trad.).

3. *Procédé à la cloche.*

Comme nous l'avons déjà dit, le procédé à la cloche s'est relativement répandu rapidement, et diverses fabriques allemandes l'ont déjà appliqué. Cet essor aurait été encore plus rapide, n'étaient les mauvaises conditions où il s'est trouvé dès son invention, de date très récente, comme on sait. Il est à supposer que lorsque la surproduction en chlorure de chaux aura diminué, il prendra une plus grande extension encore. Actuellement, il est exploité dans une fabrique autrichienne et dans trois fabriques allemandes, ce qui est beaucoup si l'on tient compte des faits que nous signalons.

Nous supposons que le principe du procédé (*Zeits. f. angew. Ch.*, **1901**, 191), tel qu'il est appliqué par l'« Oesterreichische Verein fur chemische und metallurgische Produkten, à Aussig », est connu de nos lecteurs. Nous trouvons la base du procédé dans le brevet anglais 16129, de 1898 ; le brevet allemand 141187 est plus détaillé soit sur l'appareil lui-même, soit en ce qui concerne le *modus faciendi*. il y est indiqué, entr'autres, que pour obtenir le maximum des résultats que peut donner le procédé, il faut employer un appareil de construction absolument déterminé. L'inventeur insiste spécialement sur deux points : le corps de l'anode doit occuper la section horizontale de l'électrolyseur d'une façon assez complète pour que l'électrolyte, amené par le haut de l'appareil, ne puisse se mouvoir vers le bas que par des interstices étroits entre l'anode et les parois du bac, ou entre les anodes, ou enfin par des orifices *ad hoc* pratiqués dans le corps anodique même ; ce n'est qu'ainsi que l'on peut assurer, sans autre artifice, le mélange intime de l'électrolyte frais avec celui qui est soumis à l'action du courant, et cela grâce au départ du chlore qui s'effectue par ces mêmes origines. En outre, pour une section donnée du bac et une concentration déterminée de la lessive à obtenir, il faut une distance fixe entre la surface inférieure de l'anode et l'extrémité des parois inférieures de la cloche. Cette distance doit être au moins de 0,5 c. pour chaque $^0/_0$ de soude de la solution cathodique. On n'obtient de bons résultats qu'en observant strictement ces deux règles.

L'appareil est une caisse en tôle, fermée en dessus, ouverte en dessous. Elle est garnie d'une couche non conductrice, imperméable aux liquides et qui la dépasse même un peu dans le bas. Un charbon horizontal constitue l'anode et sa section est telle qu'entre lui et les parois de la cloche métallique, il ne reste qu'un intervalle de quelques millimètres. Au milieu de l'anode est fixé un cylindre creux en charbon, qui traverse la paroi supérieure de la cloche. Il sert, d'une part, à l'amenée du courant, d'autre part, à l'abduction, par son canal interne, de solution fraîche à électrolyser. Pour régulariser cette abduction, du milieu de ce canal partent des tubulures parallèles à l'anode et à une faible distance d'elle. Ces tubulures sont perforées suivant leur longueur, toujours dans le même but.

Le corps creux en charbon est protégé de toute influence extérieure par un enduit isolant convenable. Les parois extérieures de l'électrolyseur fonctionnent comme cathodes, elles sont en tôle. Si, pour des raisons de solidité ou autres, le bac est en matière non conductrice, il faut placer alors des cathodes accessoires. Le couvercle de la cloche porte des ouvertures spéciales pour le départ du chlore, servant à faire passer le chlore d'un bac à l'autre ; il est réuni à la canalisation principale. On place une série d'appareils ainsi constitués dans un récipient en matériel isolant en y laissant en outre l'espace nécessaire à l'évacuation de la lessive alcaline. Ce récipient est muni d'un tube de dégagement placé de telle sorte que le niveau du liquide soit le même dans tous les électrolyseurs et que, dans le compartiment anodique, l'électrolyte recouvre de plusieurs centimètres l'anode et les tubes de répartition.

Grâce à la complaisance du directeur de l'usine d'Aussig, je puis donner les indications suivantes sur le fonctionnement du procédé.

Quand les anodes sont neuves, le rendement du courant est de 90 $^0/_0$, la force électromotrice aux bornes étant de 3,7 volts ; pour de vieilles anodes, le rendement tombe à 80 $^0/_0$ et le voltage s'élève à 4,3 volts. En moyenne, il faut donc compter sur 85 $^0/_0$ et 4,0 volts puisqu'une usine en marche a toujours des anodes neuves et des vieilles.

Ces données sont la base du calcul du rendement au kilowatt-heure, mais il faut remarquer que les produits qui sortent de l'électrolyseur ne sont pas des produits finaux et qu'ils doivent encore subir (comme dans les autres procédés, du reste) bien des manipulations. Le prix de celles-ci dépend de l'installation de l'usine et ne dépend en rien de l'électrolyse. De même, on emploie de l'énergie électrique, dans l'usine pour des usages autres — moteurs, éclairage — que pour l'électrolyse.

Nous signalons ce fait pour expliquer la diversité des données des auteurs sur le procédé. Suivant qu'on tient compte ou non de ces emplois accessoires les résultats indiqués sont très différents. C'est ainsi que, par exemple, B. B Kershaw (*Electrician*, XII, 12) sur la foi des renseignements erronés provenant d'une usine de 1000 HP indique, pour une force électromotrice aux bornes de 4,9 volts, un rendement de 266 grammes NaOH par kilowatt-heure, alors que les chiffres réels sont 4,0 volts et 318 grammes si l'on ne tient pas compte des services accessoires. Le rendement de 85 $^0/_0$ de l'énergie du courant et le voltage de 4 volts sont obtenus aussi avec les électrolyseurs à diaphragme ; le procédé à la cloche ne présente donc pas à ce point de vue d'avantage spécial La principale qualité qui le distingue, c'est la durée très grande des anodes, la marche excessivement simple et, par suite, le coût peu élevé des réparations et de la main-d'œuvre En outre, le chlore obtenu est très pur, il permet de fabriquer un chlorure de chaux très stable et de titre élevé. La soude produite est aussi assez concentrée 12-13 $^0/_0$ NaOH.

Un autre procédé à la cloche (D. R. P. 107917 et 142245), actuellement acquis par l'« Oesterreichische Verein fur chemische und metallurgische Produkten », est celui de Willy Bein. Ce procédé est basé sur une étude minutieuse des vitesses de migration des ions. La cloche, en matériel isolant, renferme une anode horizontale. Les cathodes sont disposées sur les côtés de la cloche. Pour éviter une répartition irrégulière de la lessive vers l'anode et pour pouvoir obtenir des produits de décomposition concentrés, le récipient cathodique est muni de tubes de départ symétriquement répartis par lesquels s'écoule la lessive. Pour rendre cet écoulement indépendant de la quantité d'électrolyte frais introduit,

l'appareil comporte un système de siphons à flotteur agissant toujours de la même façon, quel que soit le niveau, pour maintenir au même endroit la couche limite entre la solution concentrée de soude et celles qui la surnagent.

Steiner (*Zeits. f. Elek.*, X, 317) a étudié de très près le procédé à la cloche et a trouvé diverses choses nouvelles et intéressantes, bien que des savants connus comme Bein, Sproesser, Förster, Haber, Adolph et d'autres l'eussent devancé dans cette voie.

L'auteur résume à peu près comme il suit les résultats de ses travaux de laboratoire : En marche continue, le rendement du courant, par le procédé à la cloche est de 85-94 %. On obtient une solution à 120-130 grammes KOH au litre et du chlore à 97-100 % Cl avec une densité de courant de 2-4 ampères par décimètre carré de section de la cloche et avec une force électromotrice aux bornes de 3,7-4,2 volts.

Jusqu'à la teneur de 130 grammes KOH au litre, le rendement est à peu près indépendant de la concentration en alcali. Pour faire durer les anodes, obtenir du chlore pur et maintenir un bon rendement, il faut répartir régulièrement l'électrolyte frais sur toute la section de la cloche, sans qu'il se forme de remous. On ne peut employer les charbons artificiels qu'en filtrant subséquemment le liquide sur une couche de sable, sans quoi elle prend une couleur brunâtre que lui enlèvent les agents oxydants. La distance entre la zone neutre et le bord inférieur de la cloche doit être d'autant plus grande que la teneur en sel de l'électrolyte est plus faible, que la densité du courant rapportée à la section de la cloche est plus faible et que la teneur en alcali du liquide cathodique est plus forte. La distance verticale entre la face inférieure de l'anode et le bord de la cloche doit être telle que la zone neutre se trouve à au moins 1 centimètre au-dessous de l'anode. Le graphite Acheson n'est pas attaqué, à la densité de 2 ampères décimètres carrés, si la solution à électrolyser est répartie régulièrement sur toute la section de la cloche, si la distance entre l'anode et le bord de la cloche est convenable, si la solution fraîche renferme au moins 270 grammes KCl au litre et si le liquide cathodique ne tient pas plus de 125 grammes KOH au litre.

4. *Electrolyse des chlorures alcalins fondus.*

C'est le procédé Acker qui est le représentant le plus important de cette classe. Il est employé en grand et il a été l'objet de nombreux travaux et le sujet de nombreuses publications, en particulier de son inventeur (D. R. P. 117358 et 118048) qui en a fait connaître tous les détails. Le procédé Acker a été mis en exploitation en 1901 et 1902. Il se base sur l'utilisation de la force vive de la vapeur servant à l'oxydation du métal alcalin pour obtenir la circulation de l'alliage fondu riche en alcali, à travers un système de canaux qui réunit les extrémités opposées de l'électrolyseur. L'appareil est constitué par un four électrique formé par une cuve en fonte de forme irrégulière. Il comporte trois compartiments dont l'un, relativement grand, est revêtu de magnésie, renferme le sel fondu et sert de cuve de décomposition.

Dans le fond de ce compartiment est logée une masse de plomb qui pénètre aussi dans les autres ; elle se meut continuellement vers un de ceux-ci où elle aboutit par un petit canal, là elle s'élève et passe au-dessus d'un diaphragme ; de là elle est ramenée au deuxième petit compartiment pour repasser au contact du sel fondu. Ce cycle est mû par un appareil ayant quelque analogie avec un injecteur de vapeur. (Il existe plusieurs types de cet électrolyseur, malgré toutes les publications, celui qui fonctionne est tenu secret). Il se produit ainsi des alliages de plomb riches en métal alcalin qui sont décomposés en alcali et plomb par un courant de vapeur. Une partie du système de tubes où s'effectue cette décomposition est dans le voisinage immédiat de l'électrolyseur, afin d'utiliser pour le procédé l'énergie thermique fournie par l'oxydation du métal. Acker procède à la mise en marche en employant un courant électrique très intense et basse tension. Il élève ainsi peu à peu la température jusqu'à liquéfaction du sel, on commence alors l'électrolyse.

Le procédé Acker semble devoir rester l'exemple le plus important de l'électrolyse des chlorures alcalins fondus. On n'a vu, depuis lui, apparaître en effet aucune méthode analogue, abstraction faite de celle de Rœpper et Scholl (*Amer. Pat.*, 699851) qui ne sera probablement nulle part mise en exploitation industrielle. Il nous est inutile d'en parler ici, l'appareil ne paraissant nullement utilisable.

5. *Procédés employant le vide.*

Nombre de procédés d'électrolyse dans le vide ont été déjà imaginés, mais aucun d'entr'eux ne permettait la marche continue ; l'appareil de Wilfred Barnes, à Lynn (U. S. A.) (D. R. P. 130049) doit la rendre possible. En fait, les essais institués en Amérique sur une grande échelle ont démontré sa viabilité. La solution arrive, dans cet appareil, tout d'abord dans un réservoir élevé. De celui-ci, elle passe, par un robinet à flotteur, dans le récipient d'alimentation et de là dans les électrolyseurs placés au même niveau que lui et en communication avec lui. Des électrolyseurs la solution appauvrie passe dans un réservoir de décharge. Les espaces gazeux de tous ces appareils sont réunis par une canalisation commune à une pompe à vide. L'appareil peut s'adapter à n'importe quelle électrolyse, il est néanmoins plus spécialement propre à celles dans lesquelles il se forme des gaz aux deux électrodes, comme celle du chlorure d'ammonium. Dans les essais effectués en Amérique on a traité aussi avec succès le chlorure de sodium. On peut, en marche, mettre hors circuit un ou plusieurs bacs d'une série pour les nettoyer, les réparer, etc., sans troubler le fonctionnement général. La limite de vide à atteindre dépend des conditions de marche et de la nature du sel traité, mais les expériences ont montré qu'il n'y a pas lieu de dépasser 390 millimètres.

6. *Procédé employant la réfrigération.*

Bien que le procédé Cahu et Geisenberger (D. R. P. 121932) ait paru un peu avant 1902, nous devons le citer comme seul de son genre afin d'être complet. Dans celui-ci, l'électrolyse de la solution de chlo-

rure alcalin, qui peut être recouverte d'une couche de substance indifférente comme le naphte, est effectuée à une température assez basse pour que l'alcali formé se sépare aussitôt sous forme solide. De cette façon, il doit être séparé de la solution de chlorure et du chlore formé et l'on doit éviter ainsi tout mélange et toute attaque. L'appareil servant à réaliser la méthode comporte un cylindre servant de cathode, dans lequel se trouvent deux récipients. L'un sert de compartiment anodique l'autre de compartiment cathodique. Ce dernier est muni d'un grattoir qui racle continuellement l'alcali solide formé. Tout le système est installé dans un réfrigérant.

B. Hypochlorites

La Société anonyme d'électricité, successeur de Schuckert et Cie, a élaboré un nouveau procédé pour la préparation de solutions d'hypochlorite à haut titre (D. R. P. 141372). Cette nouvelle méthode, qui constitue sur les anciennes un notable perfectionnement, est basée sur l'addition à l'électrolyte, outre un mélange de chlorure de calcium et de chaux, d'une solution de colophane dans du carbonate de soude. Cette substance favorise l'action du chlorure de calcium qui, on le sait, diminue la réduction cathodique, de sorte qu'on obtient ainsi une solution beaucoup plus active. Tandis que par les meilleurs procédés, en ajoutant du chromate, une solution à 10 $^0/_0$ de sel donnait au maximum un liquide à 23 grammes de chlore au litre et une solution concentrée en sel à 38,5 gr. de chlore au litre, on obtient par le nouveau procédé, à la température de 35°-40°, avec une solution saline à 10 $^0/_0$, un liquide à 35,5 gr. de chlore au litre.

L'installation complète de nouvel électrolyseur est la suivante :

La solution s'écoule, au sortir d'un récipient de dissolution élevé, dans l'électrolyseur constitué par deux bacs en grès, elle le traverse en zig-zag sans le secours d'aucune pompe et s'écoule à son autre extrémité, limpide et concentrée en hypochlorite, de là elle passe dans un bassin de dépôt en ciment. La température du liquide ne devant pas dépasser une certaine limite, l'appareil est muni d'un réfrigérant à eau. Les anodes sont en platine, les cathodes en charbon.

Le tableau suivant renferme les capacités de production d'appareils pouvant être intercalés dans un circuit d'éclairage et consommant 50, 75, 100, 125 et 150 ampères. Ces chiffres se rapportent à une marche de 10 heures avec 110 volts aux bornes.

Intensité moyenne du courant.	50	75	100	125	150
Titre de solution décolorante	340	500	700	850	1 100
Production de chlore actif en kilogrammes	7,2	10,6	14,4	17,6	21,6
Consommation de sel par kilogramme de chlore actif .	5	5	5	5	5

Quand on consomme beaucoup de sel et que la force est à bas prix on a avantage à préparer des solutions concentrées en hypochlorite, leur production nécessite en effet une consommation plus grande d'énergie. En effet :

1 kil. de chlore actif nécessite 6,0 kilowatts-heure quand la concentration est de 10-12 grammes
» » 6,7 » » » 16 »
» » 7,8 » » » 20 »

L'avantage des solutions plus concentrées est que leur action est plus rapide.

Le tableau suivant, résumé d'expériences de laboratoire, renferme quelques données sur l'appareil Schuckert lorsqu'on l'emploie avec une solution à 20 $^0/_0$ de sel.

Temps minutes	Rendement du courant en Cl actif $^0/_0$	Concentration du liquide obtenu grammes Cl actif par litre	Temps minutes	Rendement du courant en Cl actif $^0/_0$	Concentration du liquide obtenu grammes Cl actif par litre
40	77	16,4	140	52	40,2
60	70,5	23,6	160	46,6	40,8
80	68,5	30,2	180	45,3	44,6
100	62,1	34,4	200	41,0	45,6
120	54	35,6			

Au sujet du procédé Schuckert, Foerster et Muller (*Zeits. f. Elek.* IX, 583) nous disons que la concentration en hypochlorite qu'ils ont indiquée dans leurs précédents travaux n'est nullement le maximum qu'on peut atteindre en suivant leurs indications, alors que les concentrations indiquées pour l'appareil de la Société d'électricité, successeur de Schuckert, sont les plus élevées qu'on puisse obtenir. Ces auteurs n'ont pas cherché systématiquement à obtenir les titres en chlore actif les plus élevés possible, mais seulement à réaliser les conditions qui favorisent le rendement, les chiffres donnés dans leur brevet ne sont donc pas directement comparables à ceux obtenus avec l'appareil Schuckert.

La maison Haas et Stahl a aussi perfectionné l'appareil Haas et Œttels (D. R. P. 130345). Ce perfectionnement consiste à réduire les courants accessoires dus à la circulation de l'électrolyte. On y parvient en donnant par endroits le maximum possible de résistance au liquide en dehors de l'électrolyseur, cela en le faisant passer dans des tuyaux longs et de faible section. Le principe appliqué dans cet électrolyseur consiste à y amener continuellement l'électrolyte constamment refroidi en employant comme moteur l'hydrogène produit dans l'électrolyse, le but est atteint sans pompe et d'une façon absolument automatique. En 10 heures, à 68 ampères, l'appareil doit fournir 8,4 kil. de chlore actif à la concentration de 10,6 gr. au litre. Pour produire un kilogramme de chlore actif, on dépense 5,4 HP-heure, à la concentration finale de 3,0 gr. et 12,3 HP-heure à la concentration de 10,6 gr.

Le tableau suivant résume quelque résultats obtenus avec cet appareil.

Heure	Température	Ampères	Volts	HP-heure	Chlore actif		Rendement du courant °/o	HP-heure par kilogrammes de chlore
					grammes par litre	Total kilogrammes		
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

Quant à l'influence de la concentration initiale en sel, elle est indiquée par les chiffres suivants qui se rapportent à une marche de 10 heures.

Densité de l'électrolyte	Ampères	Volts	HP-heure	Grammes-litres Cl actif	Kilogrammes Cl actif	Rendement du courant	HP-heure par kilogrammes Cl
10° Bé	40	110	60	8,97	6,73	44,7	8,9
15° Bé	50	110	75	14,3	10,73	57,3	7,0

L'appareil de Schoop (D. R. P. 121525) se compose de 3 parties : le distributeur, l'électrolyseur et le système réfrigérant. L'électrolyseur est formé par une série de plaques en gradins constituant chacune une unité.

Le nombre des plaques est déterminé par la production demandée à l'appareil. Chaque plaque est constituée par un matériel brillant noir et dur, analogue à de l'ébonite, et rayé de sillons dans lesquels sont noyées les électrodes en platine iridié. Celles-ci sont constituées de telle sorte que la densité de courant à l'anode soit plusieurs fois inférieure à la densité cathodique. 60 plaques nécessitent 300 HP-heure et produisent par jour 1 600 kilogrammes de chlore en consommant 8 000 kilogrammes de sel. On peut obtenir des solutions à 30 grammes au litre de chlore actif.

Martin (*Brevet français* 311 580) a cherché à tourner la question, jadis si contestée, de l'emploi des électrodes de charbon ou de graphite, en employant des lames d'ardoise qu'il recouvre d'une feuille très mince de platine. Il veut ainsi obtenir la durée d'une électrode de platine sans en faire les frais. Ce procédé, si simple qu'il soit, semble déjà vieilli puisque l'on a reconnu que les électrodes en bon graphite pouvaient concurrencer le platine, à tel point que les maisons qui livraient exclusivement des appareils à électrodes de platine en fournissent aussi maintenant avec électrodes en graphite.

Pour être complets, nous signalerons encore les appareils de Atkins (*Amer. Pat.* 699907 et de Clark (*Amer. Pat.* 708796) qui ne présentent rien de spécial.

C. Chlorates et perchlorates

La nouveauté dans ce domaine c'est l'extension de la fabrication des perchlorates qui présentent sur les chlorates le double avantage d'être plus actifs et moins dangereux. Il n'y a pourtant que peu d'inventions importantes à signaler.

Pierre Lederlin à Chedde (*Amer Pat.* 693035) prépare les chlorates et les perchlorates par électrolyse de solutions de chlorures ou de chlorates ou du mélange de ces deux sels en leur ajoutant de l'acide chromique. Il faut maintenir, durant toute l'électrolyse, ce corps à l'état de bichromate. On y parvient en ajoutant au liquide, continuellement ou par portions, un peu d'un acide dilué, de préférence de l'acide chlorhydrique. En employant ce composé la teneur en chlore de la solution disparaît totalement sans qu'il se dégage de chlore gazeux. Ce fait présente l'avantage de faciliter le traitement de la solution absolument exempte de chlore au sortir de l'électrolyseur. En outre, les canalisations et les récipients peuvent être faits en n'importe quelle matière.

Le procédé Corbin (*J. Soc. Ch. Ind*, **1902**, 170) ne se distingue presque en rien du précédent, on obtient aussi les chlorates, les perchlorates, les bromates et les iodates en ajoutant à l'électrolyte une solution de bichromate additionnée d'acide chlorhydrique. Ce procédé n'est intéressant que parce que son inventeur a lancé dans le commerce, sous le nom de « cheddite » comme explosif, le chlorate qu'il fabriquait et qu'on a pu lire dans les journaux quotidiens mainte histoire sur ce produit. C'est, en tous cas, ce succès de la cheddite qui a engagé la « National Electrolytic C° » à acquérir le procédé Corbin.

Threlfall (*Amer. Pat.*, 716780) cherche a augmenter l'action électrolytique à l'anode en opposant deux cathodes à une anode, l'une de celles-là se trouvant entourée d'un diaphragme. Ce dispositif a pour but de faire diffuser lentement la soude vers l'anode. A l'anode il doit se produire un excès de chlore qui, avec l'hypochlorite, forme du chlorate en donnant intermédiairement de l'acide hypochloreux. Threlfall estime cette formation nécessaire à l'obtention d'un bon rendement et fixe à 2 °°/°° la teneur en acide hypochloreux. D'après Threlfall, sur 1000 ampères 50 passent par la cathode placée dans le diaphragme. Le rendement du courant serait de 90 °/o.

Dans un article qui a fait le tour de la presse scientifique anglaise, Kershaw a décrit plusieurs fabriques de chlorate ; mais il ne dit rien de nouveau et passe rapidement sur les points importants. Quelques données aussi sont inexactes.

D. Travaux scientifiques

Nombre de travaux scientifiques ayant conduit à des résultats intéressants ont été publiés depuis 1902 sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Bien que cette branche de l'industrie soit suffisamment avancée pour ne pas pouvoir retirer grand profit d'expériences de laboratoire déjà connues souvent par les techniciens, ces travaux ont contribué à l'explication de divers processus, aussi passerai-je en revue brièvement les plus importants.

Winteler (*Zeits. anorg. Ch.*, XXV I, 161, XXVIII, 252), dans un mémoire très étendu, a cherché à élucider la constitution d'un des plus importants produits de l'électrolyse des chlorures, le chlorure de chaux, et la façon dont elle dépend des conditions de sa formation, température, humidité, etc. Tiesenhold (*J. prakt. Chem.*, LXV, 512) a aussi traité ce sujet.

Foerster et Muller s'occupent des rendements du courant et de l'énergie qu'on peut obtenir dans la préparation électrolytique des hypochlorites et des chlorates alcalins (*Z. f. Elek.*, **1902**, 8). Glaser a étudié (*Z. f. Elek.*, **1902**, 552) d'une façon approfondie le procédé au mercure Solvay-Kellner ; il arrive à ce résultat que les pertes de courant sont dues en grande partie à l'action dépolarisante du chlore sur l'amalgame alcalin, celles dues à la décomposition de l'eau sont d'importance négligeable. On ne peut obtenir de bons rendements qu'avec de fortes densités de courant, mais en employant un diaphragme approprié, le rendement est élevé même aux basses densités.

Wilson (*Phil. Mag.*, **1902**, VI, 207) expérimente sur l'électrolyse des vapeurs des sels alcalins. James (*Chem. Centralbl.*, **1902**, 1425) s'occupe des méthodes analytiques industrielles du chlorure de chaux. Harden (*Elektrotechn. Anz.*, XIX, 1197, 1237) et James et Richtey (*J. Am. Chem. Soc.*, XXIV, 467) traitent le même sujet et indiquent de nouvelles méthodes pour l'analyse des produits initiaux et finaux et le contrôle de la fabrication. Œchsli (*Z. f. Elek.*, **1903**, 807) a cherché à éclaircir la question de la formation électrolytique des perchlorates. Il établit que le perchlorate est formé par la décomposition en ClO^4 et ClO^2 des ions ClO^3 après leur décharge, l'acide chloreux ainsi formé est oxydé par le courant en acide chlorique. La façon de voir actuelle, celle de l'oxydation directe, suscite nombre d'objections.

Muller (*Zeits f. Elek*, VIII, 909) complète ses précédents travaux sur la neutralisation de la réduction cathodique par le chromate en étudiant l'action de ce sel sur les chlorates. La diminution de la réduction serait due à la formation sur la cathode d'une pellicule chromique agissant à la façon d'un diaphragme. Ce travail est important au point de vue du mode de fonctionnement de l'électrolyseur Schuckert et des procédés Lederlin et Corbin. Muller et Friedberger (*Z. anorg. Ch.*, XX, 1) ont étudié la préparation électrolytique de l'acide périodique libre.

E. Généralités

Russig (*Chem. Ind.*, **1902**, 10) a publié une notice intéressante sur les maladies qui frappent les ouvriers employés à la préparation électrolytique du chlore. Il montre que ces maladies ne sont pas en réalité dues au chlore, qu'elles sont analogues à celles qu'on observe dans les industries qui consomment de la paraffine, comme celle des allumettes. Russig pense donc qu'elles ne sont pas dues au chlore mais à la paraffine employée pour protéger les appareils. Les expériences du professeur Jacquet (*Verh. d. Naturf. — Gesell. Bâle*, 3 déc. **1902**) ne confirment pas cette façon de voir. Il montre qu'une maladie spéciale, l'acné chloré, n'attaque que les ouvriers employés dans la préparation électrolytique du chlore et des alcalis. On attribuait jadis cette maladie à l'absorption de vapeurs de combinaisons organiques chlorées. Les expériences effectuées sur les animaux ont démontré que ce ne pouvait être le cas. Dans les boutons d'acné on a trouvé de la soude libre et c'est à ce produit qu'il faut, suivant Jacquet, attribuer la maladie.

Un article paru dans *The Electrochemist and Metallurgist* (**1903**, 3) traite des installations mécaniques de la « Electrolytic alkali C° » et renferme aussi une description des dynamos pouvant fournir 5 000 ampères sous 60 volts livrées par la maison D. Bruce Pables et Cie.

Dans l'*Electrochemische Zeitschrift* (IX, 511) nous trouvons une note sur l'activité de l'office allemand des brevets pendant ces 10 dernières années en ce qui concerne l'électrolyse des chlorures alcalins. Dans ce même journal (X, 239) un rapport sur l'avenir de la fabrication des alcalis et du chlore en Italie, d'où il résulte que cette fabrication est en progrès et se développe rapidement.

Nous n'insisterons pas sur les articles, déjà signalés, de Fownsend et de Kershaw, sur la situation industrielle en Angleterre et en Amérique en raison des erreurs nombreuses qu'ils renferment.

Préparation électrolytique du bromoforme.

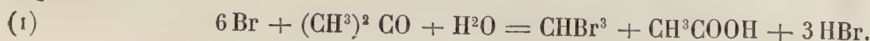
Par **MM. Muller** et **R. Loebe**.

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, p. 409, X.)

I. — Introduction.

Dans le *American chemical journal* (p. 53, **1902**), P. Coughlin a décrit une méthode de préparation électrolytique du bromoforme basée sur l'électrolyse d'une solution de bromure de potassium en présence d'acétone. Il emploie un becherglas de 250 centimètres cubes dans lequel est placé un vase poreux de 110 centimètres cubes de capacité. Ce dernier, le compartiment cathodique, renferme une so-

lution à 10 % de carbonate de soude. La cathode est une toile métallique en fer, de 60 centimètres carrés de surface. Le becher lui-même renferme le liquide anodique et l'anode une feuille de platine de 50 centimètres carrés. D'après les données de l'auteur, les conditions les meilleures sont les suivantes : solution anodique formée avec 25 grammes de bromure de potassium, 10 centimètres cubes d'acétone et 75 centimètres cubes d'eau ; température moyenne de 35° et densité anodique de 0,04 amp. centimètre carré ; pendant l'électrolyse, on ajoute peu à peu 3 grammes de carbonate de soude. En opérant ainsi, Coughlin obtient un rendement du courant en bromoforme de 100 %, en admettant que le travail anodique du courant n'est utilisé qu'à la décharge des ions $\overline{Br}$, ce métalloïde réagissant d'après l'équation :



(1) $$6\,Br + (CH^3)^2\,CO + H^2O = CHBr^3 + CH^3COOH + 3\,HBr.$$

II. — Préparation électrolytique sans diaphragme du bromoforme.

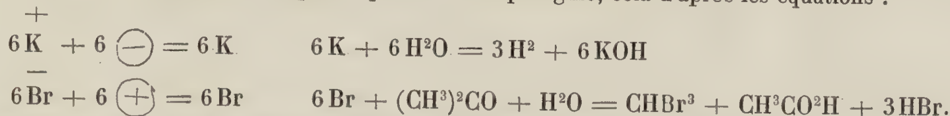
Nous nous sommes proposé de simplifier la préparation électrolytique du bromoforme indiquée par Coughlin, en supprimant le diaphragme. On ne peut le faire sans autre artifice, car, en électrolysant une solution de bromure renfermant du carbonate de soude et de l'acétone sans séparer l'anode de la cathode, il se produit des pertes importantes par réduction cathodique. L'expérience 1, dans laquelle on a opéré en suivant la méthode d'analyse des gaz indiquée par Oettel, le montre

Expérience I

Solution : 125 gr. KBr, 50 c. c. $(CH^3)^2CO$, 4 gr. Na^2CO^3, 10 aq., 375 c. c. H^2O
Electrodes en platine. Température 25°-30°, I = 2 amp. D_A = 0,03 amp.-c. c,

Temps depuis le début de l'électrolyse	% du travail du courant employé à la réduction
1 heure	12,4
3 »	14,8
4 »	44,8
4 1/2 »	58,6
4 3/4 »	69,5

Il se forme de l'alcali libre lorsqu'on opère sans diaphragme, cela d'après les équations :



$$\overset{+}{6K} + 6\ominus = 6K \qquad 6K + 6H^2O = 3H^2 + 6KOH$$

$$\overset{-}{6Br} + 6\oplus = 6Br \qquad 6Br + (CH^3)^2CO + H^2O = CHBr^3 + CH^3CO^2H + 3HBr.$$

Pour le neutraliser, on a opéré comme Fœrster et Newes (*Zeits. f. Elek.*, IV, 268) dans la préparation électrolytique de l'iodoforme, et dirigé à travers l'électrolyte, pendant toute la durée de l'électrolyse, un courant d'acide carbonique.

La valeur croissante avec le temps de la proportion de travail cathodique employé à la réduction montre qu'il se forme, sous l'influence du courant, des substances susceptibles d'être réduites. On ne peut dire si le bromoforme rentre dans cette catégorie à côté du brome et de l'hypobromite que l'on a prouvé être facilement réduits à la cathode (Pauli, *Zeits. f. Elek.*, **1897**, 474 ; Fœrster et Mewes, *J. f. prak. Chem.*, LVI, 353). Ce n'est pas improbable, malgré la faible solubilité du bromoforme, car il reste en suspension à un état très divisé.

Les expériences 2 et 3 montrent jusqu'à quel point l'acétone et le bromoforme, en solution de bicarbonate de soude exempte de brome, peuvent être réduits à la cathode au cours de l'électrolyse (Cf., D. R. P. 113719).

Expérience II

Solution : 400 c. c. H^2O, 20 gr. $KHCO^3$, 20 gr. K^2CO^3, 50 c. c. $(CH^3)^2CO$. On n'a pas dirigé d'acide carbonique dans le liquide
Température 25°-30°. I = 2 amp. D_A = 0,93 amp.-c. c. Electrodes en platine.

Temps depuis le début de l'électrolyse	% du travail du courant employé à la réduction
1/2 heure	16,3
1 »	10,1
1 1/2 »	9,9

Expérience III

Même conditions que la précédente. La solution a été préalablement saturée de bromoforme par agitation avec ce liquide

Temps depuis le début de l'électrolyse	% du travail du courant employé à la réduction
1/2 heure	11,3
1 »	10,5
1 1/2 »	11,6

La réduction n'a été que faiblement accrue par la présence de bromoforme. Mais l'on n'en peut déduire la preuve que le bromoforme a été aussi peu réduit dans l'expérience 1. Il n'est pas possible, en effet, par agitation mécanique, de diviser le bromoforme dans le liquide aussi finement que par électrolyse.

Les résultats de l'électrolyse ne diffèrent pas sensiblement de ceux qu'ont obtenus Fœrster et Mewes en enveloppant la cathode de papier parchemin. Par contre, il pouvait sembler que l'addition de chromate, préconisée par l'un de nous (*Zeits. f. Elek.*, V, n° 40 ; VII, 389 ; VIII 909 et 230 ; X, 49) devait être un moyen d'annuler à peu près la réduction.

En effet, les expériences 4 et 5 le prouvent.

Expérience IV

Solution : 125 gr. KBr, 4 gr. Na^2CO^3 10 aq, 1 gr. K^2CrO^4, 50 c. c. $(CH^3)^2CO$, 375 c. c. H^2O
Température 25°-30°. I = 2 ampères. D_A = 0,03 amp.-c. c.. Electrodes en platine. On a dirigé, pendant l'électrolyse, un courant d'acide carbonique dans le liquide.

Temps depuis le début de l'électrolyse	°/₀ du travail du courant employé à la réduction
1 heure	3,8
2 »	3,1
3 »	5,4
4 »	4,6
6 »	3,7

Expérience V

Solution : 400 c. c. H^2O, 20 gr. $KHCO^3$, 50 gr. K^2CO^3, 20 gr. K^2CrO^4, 50 c. c. $(CH^3)^2CO$
Température 25°-30°. I = 2 amp. D_A = 0,03 amp -c. c. Electrodes en platine. On n'a pas dirigé d'acide carbonique

Temps depuis le début de l'électrolyse	°/₀ du travail du courant employé à la réduction
a) Sans bromoforme	
1 heure	1,6
2 »	1,2
4 »	2,4
b) avec bromoforme	
1 »	2,6
2 »	1,9
3 »	1,7

D'après ce qui précède, il semble que rien n'empêche plus la préparation électrolytique du bromoforme sans diaphragme, aussi passâmes-nous à ce sujet.

L'électrolyse a toujours été effectuée sur 500 centimètres cubes d'une solution à 25 °/₀ de bromure de potassium, additionnée de 1 gramme de chromate jaune. Les diverses expériences condensées dans le tableau I ne se distinguent que par les teneurs différentes en carbonate ou en bicarbonate de la solution. Pendant l'électrolyse, on dirigeait dans le liquide un courant lent d'acide carbonique.

Comme électrolyseur, on se servait d'un récipient cylindrique en verre, de 600 centimètres cubes, allongé dans le bas en forme d'entonnoir et terminé par un tube muni d'un robinet. Ce dispositif permet de séparer de l'électrolyte le bromoforme formé, après qu'il s'est bien rassemblé. Le récipient était fermé en haut par un bouchon de caoutchouc laissant passer les deux conducteurs, le thermomètre et un tube pour le dégagement des gaz, afin d'en pouvoir comparer la quantité avec celle qui se forme dans un voltamètre à gaz tonnant placé en série dans le circuit. L'anode, une lame de platine de 25 centimètres carrés, se trouvait entre les deux cathodes en platine de 15 centimètres carrés chacune. Dans chaque expérience, on consommait environ 10 ampères-heures à une intensité de 2 à 3 ampères Un voltamètre à cuivre en circuit permettait la mesure des coulombs.

Le calcul du rendement a été effectué en supposant que le bromoforme se produit d'après l'équation :



$$3\overline{Br} + 6 \oplus + H^2O + (CH^3)^2CO = CHBr^3 + CH^3CO^2H + 3H.$$

On doit donc obtenir, pour 690,8 gr. de cuivre déposé, 252,9 gr. de bromoforme.

Comme Coughlin, nous avons dosé le bromoforme en le lavant à l'eau, en mesurant le volume et multipliant celui-ci par 2,8 pour trouver le poids.

Cette méthode n'est pas très exacte, le bromoforme renfermant toujours de l'eau, en effet, il n'est jamais limpide. Néanmoins, c'est le seul mode possible de détermination, car la pesée directe après dessiccation sur le chlorure de calcium comporte des pertes trop fortes, étant donné les faibles quantités de substances obtenues.

Le tableau I renferme les résultats de 11 expériences. Les additions faites à la solution indiquées en tête de ce tableau sont portées dans la seconde colonne.

En ce qui concerne la marche de l'électrolyse, il faut remarquer que le bromoforme n'est pas visible aussitôt qu'on ferme le circuit. En opérant avec une intensité de 2-3 ampères, ce n'est qu'au bout de 20 à 30 minutes que l'électrolyte se trouble tout à coup pour demeurer trouble pendant toute l'électrolyse. 2 à 3 minutes après ce phénomène, des gouttelettes de bromoforme commencent à se déposer au fond de l'appareil.

Il ne faut pas attribuer à la seule saturation du liquide en bromoforme le fait que le trouble qui indique sa séparation ne se produit qu'au bout d'un certain temps. Car en interrompant l'électrolyse peu après qu'elle a commencé, lorsque le liquide est encore limpide, on voit le trouble se produire également au bout de quelque temps, un indice que la formation du bromoforme est due à une réaction secondaire dont la vitesse est moindre que celle de la décharge à l'anode des ions $\overline{Br}$.

Il résulte du tableau I que le rendement en bromoforme reste bien au-dessous de 100 °/₀. A première vue on ne comprend pas d'où provient cette différence entre notre méthode et celle de Coughlin puisque, dans notre cas, la réduction à la cathode ne joue presque plus aucun rôle.

Coughlin part d'une solution neutre de bromure et lui ajoute du carbonate pendant l'électrolyse, dans la mesure où il se forme du brome libre. Il opère donc avec un liquide qui renferme du carbonate et du bicarbonate, exactement comme celui obtenu dans nos expériences en y dirigeant un courant d'acide carbonique.

TABLEAU I

Electrolyte : 125 gr. KBr, 1 gr. K^2CrO^4, 50 c. c., $(CH^3)^2CO$, 375 c. c. H^2O

Numéros	Additions	Température degrés	Ampères	Grammes Cu dans le voltamètre	Grammes bromoforme obtenu	Grammes bromoforme théorique	Rendement en bromoforme °/₀
	a) avec passage de gaz carbonique						
6	2 grammes Na^2CO^3 10 aq.	25-30	3,5	13,75	12,0	18,2	65,9
7	3 » » »	25	2	13,55	11,7	17,96	65,2
8	4,7 » » »	25-30	2	17,45	15,0	23,12	64,8
9	5,0 » » »	25-30	2	14,3	11,7	18,92	61,7
10	5,0 » $KHCO^3$	25 30	2-3	10,3	10,55	13,65	77,3
11	5,0 » »	25-30	2-3	12,47	10,2	16,52	61,7
12	5,0 » »	25-30	2-3	11,83	11,0	15,68	70,2
13	25,0 » »	25-30	2-3	13,50	12,4	17,89	69,3
14	Saturée en »	25-35	2-3	13,28	11,1	17,60	63,1
	b) sans passage de gaz carbonique						
15	20 grammes $KHCO^3$	25-35	3,5	11,04	8,96	14,63	61,2
16	Saturée en »	25-35	2,6-3	10,83	10,29	14,35	71,68

A notre grande surprise, quatre essais effectués en suivant exactement les indications de Coughlin, en employant un diaphragme et en ajoutant peu à peu du carbonate nous donnèrent des rendements de 60,3 °/₀, 89,0 °/₀, 78,9 °/₀ et 75,5 °/₀ seulement.

Ce n'est qu'en réglant les additions de carbonate de façon que le bromoforme fut toujours coloré en brun, en agitant soigneusement et en n'ajoutant qu'à la fin de l'électrolyse assez de carbonate pour décolorer le bromoforme que deux expériences nous donnèrent des rendements de 94,5 et 95 °/₀. Coughlin a probablement opéré ainsi, il dit, en effet : « Dans tous les cas où le rendement a été très bon, l'électrolyte était coloré par du brome libre à la fin de l'expérience et, pour en débarrasser le bromoforme, on ajoutait alors de la soude ou du carbonate de soude ».

Nous reconnûmes donc qu'il est important, pour obtenir un bon rendement, d'opérer non sur du bromoforme, mais sur du bromobromoforme qu'on transforme ultérieurement en bromoforme. On obtient très facilement ce résultat sans diaphragme en laissant passer fortement l'acide carbonique, ce que nous n'avions pas fait jusque-là.

Expérience XVII.

Dans un becher en verre de 170 centimètres cubes de capacité environ, on plaça 140 centimètres cubes d'une solution à 25 °/₀ de bromure de potassium et 0,2 °/₀ de chromate de potassium. On ajouta ensuite 20 centimètres cubes d'acétone et 20 grammes de bromure solide.

L'anode était une lame de platine de 30 centimètres carrés placée contre le verre. Elle entourait un fil de platine en spirale, placé dans le milieu et servant de cathode. Pour éviter la volatilisation de l'acétone ou du brome, tout l'appareil était placé dans de l'eau courante.

On fit passer un courant de 2 ampères pendant 7 heures. De temps à autre, on dirigeait de l'acide carbonique dans le liquide, cela au moyen de deux tubes effilés plongeant jusqu'au fond du récipient, dans le bromoforme. La température était de 15°-17°.

A la fin de l'expérience, il s'était séparé 14,5 c. c. d'une huile colorée en brun qui fut lavée jusqu'à décoloration avec une solution de carbonate de soude renfermant de l'acétone. On retira ainsi 20,58 gr. de bromoforme, la quantité qui aurait dû théoriquement se former étant de 22,8 gr. Le rendement a donc été de 90,2 °/₀.

Effectuée de cette façon, la préparation électrolytique du bromoforme ne présente pas seulement sur la méthode avec diaphragme l'avantage de la simplicité et de l'économie en énergie électrique, puisque la force électro-motrice aux bornes est plus faible, elle a aussi la qualité qu'on évite le dosage minutieux des quantités de carbonate à ajouter, l'addition d'acide carbonique pouvant se faire d'une façon quasi automatique. Un excès ne présente pas d'inconvénient, car il ne peut élever le titre de la solution en ions $\overset{+}{H}$ au-dessus de celui d'une solution de bicarbonate. Si l'on en dirige trop peu, le chromate servant d'indicateur, le liquide se colore en jaune.

Il semble donc possible d'effectuer facilement sans diaphragme et d'une façon continue, la préparation électrolytique du bromoforme en employant un dispositif analogue à celui qui nous a servi dans nos expériences 6-16. On sépare ainsi de temps à autre le bromoforme produit, et on rajoute au liquide du bromure et de l'acétone.

III. — Etude des phénomènes qui se produisent lors de l'électrolyse des solutions aqueuses de bromure renfermant de l'acétone.

Après avoir résolu d'une façon satisfaisante la préparation sans diaphragme du bromoforme, nous avons étudié l'explication des pertes de plus de 30 °/₀ du travail du courant observées dans nos expériences 6 à 16.

La comparaison des produits gazeux formés pendant l'électrolyse avec ceux d'un voltamètre à gaz tonnant en série montra qu'on pouvait compter sur une réduction de 3 °/₀ et un dégagement d'oxygène gazeux de 2 °/₀, soit au total 5 °/₀. La quantité de bromate formé variait d'une expérience à l'autre et atteignait au maximum 5 °/₀. En admettant comme moyenne cette valeur maxima, nous arrivons à un total des pertes de 10 °/₀. Il reste à trouver la cause des 20 °/₀ restant.

Bien que les gaz formés sentissent toujours le bromoforme on ne put en extraire aucune trace pondérable de ce composé. Les pertes par volatilisation sont donc très faibles, ce qui ressort aussi du fait que sans passage d'acide carbonique les rendements ne sont nullement meilleurs.

Il se pouvait qu'il se forme, à côté du bromoforme, un produit inconnu de substitution du brome (Cf. Riche, *Ann. ch. pharm.*, CXII, 32. Richard, *C. R.*, CXXXIII, 878) ou bien qu'il y ait oxydation de l'acétone, soit à l'anode, d'après l'équation :



$$(2)\qquad (CH^3)^2CO + 8\,OH + 8\,\oplus = CH^3CO^2H + CO^2 + 5\,H^2O$$

soit dans le liquide même, par la réaction :



$$(3)\qquad 4\,Br^2 + (CH^3)^2CO + 3\,H^2O = CH^3CO^2H + CO^2 + 8\,HBr.$$

Nous avons commencé nos recherches en essayant de déterminer la teneur en bromure de la solution avant et après l'électrolyse. En admettant qu'à l'anode le seul travail qu'effectue le courant soit la décharge des ions $\overline{Br}$, qui réagissent ensuite d'après l'équation :



$$(4)\qquad 3\,Br^2 + CH^3CO + H^2O = CHBr^3 + CH^3CO^2H + 3\,HBr$$

pour 190,8 gr. Cu déposés dans le voltamètre il devait disparaître 239,88 gr. $\overline{Br}$.

Si l'on trouve un déchet moindre en bromure, à côté de la production du bromoforme ou d'une autre bromuration, il faut qu'il y ait oxydation de l'acétone suivant l'équation (2) ou l'équation (3).

D'un autre côté, on calcule la quantité de bromoforme correspondant à la quantité des ions $\overline{Br}$ déchargés. Si elle est plus élevée que celle trouvée expérimentalement, il faut qu'il se soit formé d'autres produits bromés.

Le tableau II résume 3 expériences effectuées dans cet ordre d'idées et pour lesquelles la quantité de bromate formé était négligeable.

TABLEAU II

Solutions comme dans les essais 6 à 16

Numéros	Cu séparé dans le voltamètre grammes	Ions-grammes Br théoriquement déchargées	Déchet réel en ions grammes Br	$CHBr^3$ correspondant au déchet en ions-grammes Br	$CHBr^3$ réellement obtenu
18	11,04	13,88	11,73	11,36	8,96
19	13,51	15,98	13,77	14,50	12.40
20	13,28	16,69	14,18	14,90	11,10

De ces résultats on peut conclure que, à côté de la production de bromoforme, il se produit encore et une oxydation et une autre bromuration. En effet, on a toujours pu reconnaître l'odeur de bromacétone, mais nous n'avons pu trouver de procédé pour la doser elle ou d'autres produits de substitution. La quantité de bromoforme restée en dissolution ne changerait pas sensiblement les chiffres que nous donnons. Nous l'estimons, valeur moyenne déduite de trois déterminations, à 0,7 gr.

L'hypothèse que l'acétone est oxydée à l'anode est confirmée par les expériences résumées au tableau III, desquelles il résulte que cette réaction s'effectue en solution de bicarbonate de soude ne renfermant pas de bromure. Il reste évidemment à savoir si, en présence d'ions $\overline{Br}$, l'oxydation présente la même importance. Pour être fixés sur ce point, nous avons étudié le potentiel anodique pendant l'électrolyse d'une solution de bromure dans les conditions de concentration et de densité de courant que nous avions employées, puis nous avons examiné si, en l'absence de bromure, à ce potentiel anodique et pour cette densité de courant, l'acétone était oxydée (*Z. f. Elek.*, VI, 533 et VII, 57.)

TABLEAU III

Numéros	Dans l'électrolyse d'une solution à 0,3 gr. K^2CrO^4 et 15 centimètres cubes d'acétone dans 140 centimètres cubes H^2O			
	à laquelle on avait ajouté	à la température de	à la densité à l'anode de D_A ampères-centimètres cubes	l'oxydation anodique représentait °/₀ du travail du courant
21	$KHCO^3$ à saturation	19°	0,03	23
		23°	0,06	38
22	28 grammes $KHCO^3$	20°	0,06	28
23	21 » »	20°	0,06	30
24	14 » »	20°	0,06	25
25	7 » »	20°	0,06	26

Si, après que les ions B_2 ont été déchargés, le brome, outre la réaction qui donne le bromoforme, forme encore d'autres produits bromés ou d'oxydation, cela doit aussi être le cas lorsqu'on verse du brome pur dans une solution de carbonate renfermant de l'acétone. Quatre expériences de ce genre sont réunies dans le tableau IV.

Dans la première colonne verticale on trouve la composition de la solution versée goutte à goutte dans le liquide dont la composition est indiquée dans la seconde colonne Après cette opération, on laissait reposer 12 heures, on séparait le bromoforme et on dosait le bromate et l'hypobromite dans le liquide aqueux.

On distillait ensuite 100 centimètres cubes de ce liquide et on ajoutait le bromoforme résiduaire au bromoforme primitif. Les rendements indiqués en bromoforme constituent des valeurs maxima, car ils ont été déterminés en multipliant par 2,8 le volume de produit obtenu. On doit aussi admettre que les résultats sont plus ou moins influencés par la vitesse avec laquelle on ajoute le brome.

Les chiffres indiqués dans la dernière colonne, sous mention « inconnu », sont intéressants à considérer ; ils montrent que l'action du brome pur sur l'acétone ne donne pas uniquement du bromoforme et du bromate mais qu'il y a aussi oxydation ou bromuration.

Ces expériences ne donnent pas d'indication certaine sur la nature des pertes en courant qui se produisent lors de la préparation électrolytique du bromoforme.

TABLEAU IV

Numéros	100 centimètres cubes solution renfermaient (solution ajoutée)	100 centimètres cubes de solution renfermaient	Bromoforme produit grammes	Br^2 correspondant grammes	Br^2 correspondant au bromate formé grammes	$^0/_0$ de brôme employé à la production de bromoforme	à la production de bromate	à production inconnue
26	12,5 gr. KBr + 11,3 gr. Br^2	100 gr. KBr + 20 gr. K^2CO^3 + 10 c. c. acétone	5,18	9,83	0,75	88,32	2,09	4.59
27	12,5 gr. KBr + 20 gr. K^2CO^3 + 10 c. c. acétone	12,5 gr. KBr + 11,33 gr. Br^2	1,12	2,13	7.73	19,13	69,45	11,42
28	12,5 gr. KBr + 20 gr. K^2CO^3	12,5 gr. KBr + 10,93 gr. Br^2 + 10 c. c. acétone	1,96	3,71	6,42	33,94	60,5	5,47
29	12,5 gr. KBr + 10,93 gr. Br^2	12,5 gr. KBr + 20 gr. K^2CO^3 + 20 c. c. NaOH. Az.	5,04	9,57	0,167	87,53	1,53	10,92

Nous croyons seulement qu'elles ne peuvent s'expliquer uniquement par la formation de bromate, comme on aurait pu le penser *a priori*.

Même en opérant avec un diaphragme — si l'on ne réalise pas la production de bromoforme — il se produit aussi des pertes que l'on ne peut attribuer uniquement à la production de bromate. C'est ce que montrent les deux expériences suivantes effectuées en suivant les indications de Coughlin.

TABLEAU V

Numéros	Grammes Cu déposés dans le voltamètre	Grammes $CHBr^3$ correspondant au cuivre déposé	Grammes O^2 de bromate correspondant au cuivre déposé	Grammes $CHBr^3$ trouvés expérimentalement	Grammes O^2 de bromate trouvé expérimentalement	Ce qui revient à rendements $^0/_0$ en $CHBr^3$	en O^2 de bromate	en pertes
30	2,05	2,766	0,538	2,184	0,0417	78,9	7,7	13,4
31	2.58	3,43	0,650	2,52	0,080	77.5	12,3	10,2

Sur la réduction de l'acide oléique en acide stéarique par électrolyse

Par **M. Julius Petersen.**

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, p. 549, **1905**.)

D'année en année s'accroît le nombre des exemples de l'application de l'électrolyse à la réduction des composés organiques, surtout des combinaisons nitrées et des cétones ; on s'est beaucoup moins occupé des acides pauvres en hydrogène.

C. Marie (*C. R.* CXXXVI, 1331) a effectué la réduction de l'acide aconitique en acide tricarballylique et de l'acide cinnamique en acide phénylpropionique par électrolyse des sels de soude de ces acides avec une cathode de mercure et avec ou sans diaphragme.

K. Elbs (*Zeits. f. Elek.*, IX, 633) a fait des expériences analogues sur l'acide cinnamique et il a observé que la réduction est si facile que, même sans diaphragme, l'acide phénylpropionique reste le produit principal et que l'oxydation anodique est excessivement faible.

Enfin les « Farbwerke vormals Meister Lucius und Bruning » ont obtenu un brevet pour l'emploi des sels de titane comme agents hydrogénants dans les réductions. Comme exemple, on indique la réduction du nitro-p-crésol-o-sulfonate dans la combinaison amidée correspondante, du nitrobenzène en aniline, de l'azobenzène en benzidine et de la benzoquinone en hydroquinone. Les auteurs remarquent, en outre, que « l'on peut réduire ainsi beaucoup de combinaisons organiques, telles que la tétraméthyldiamidobenzophénone, les combinaisons nitrosées, les oximes et les acides non saturés ».

Ne trouvant aucune indication sur la réduction électrolytique de l'acide oléique, je me suis proposé d'étudier si l'on en pouvait préparer l'acide stéarique. Comme il est mal commode d'opérer avec des solutions de savon j'ai cherché à réduire directement l'acide même en solution alcoolique acidulée d'acide sulfurique et en employant un diaphragme. Après quelques insuccès provenant de l'acidité trop grande de ma solution j'obtins enfin un résultat positif.

On dissout 10 grammes d'acide oléique pur dans 150 centimètres cubes d'alcool ordinaire, on ajoute 3 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5 et l'on verse ce liquide dans un verre de 500 centimètres cubes de capacité où est placée une toile métallique en nickel servant de cathode. Au milieu de ce verre, on place un vase poreux renfermant de l'acide sulfurique dilué et l'anode en platine.

Le tout est relié aux bornes d'une source d'électricité à 220 volts. Dans le circuit on intercale une série de lampes et un ampère-mètre. Un voltamètre est placé aux bornes du bain. On opérait avec 1,35 amp. en maintenant la différence de potentiel aux bornes à 20 volts en ajoutant goutte à goutte un peu d'acide sulfurique dilué dans le compartiment cathodique La température variait de 30°-35°, l'électrolyseur étant placé dans un grand récipient plein d'eau qu'on renouvelait de temps à autre. Au bout de 4 heures et demie on interrompait l'expérience et l'on versait le liquide cathodique dans un récipient plus petit.

Après refroidissement, on constata la formation d'un produit cristallin qui ressemblait à de l'acide stéarique.

On l'identifia, après recristallisation dans l'alcool, de la façon suivante :

Son point de fusion était à 68°,5. celui de l'acide stéarique étant 69°2.

2,0309 gr. de substance titrée à la soude en solution alcoolique équivalaient à 7,2 c. c. de liquide normal, ce qui correspond à 2,05 gr. d'acide stéarique.

A partir du sel de sodium on prépara le sel d'argent. Son titre en argent, après dessiccation, fut trouvé égal à 27,59 %, le stéarate d'argent en renferme 27,58 %.

Pour étudier les conditions les plus favorables à ce mode de préparation de l'acide stéarique, on procéda de la façon suivante :

L'électrolyseur fut constitué par un récipient cylindrique en verre dans lequel plonge un diaphragme de Pukall fermé par un bouchon, traversé par un tube de verre qui traverse lui-même le bouchon du récipient de verre. Ce diaphragme constitue le compartiment anodique et le tube de verre sert à la fois à faire passer le conducteur anodique et à équilibrer la pression dans ce compartiment avec celle du compartiment cathodique. Celui-ci renferme une toile métallique en nickel comme électrode. Le bouchon qui le ferme est traversé par un tube de verre qui permet de recueillir les gaz formés à la cathode. Dans le circuit est placé un voltamètre à gaz tonnant.

Soit a centimètres cubes, la quantité de gaz formé dans le voltamètre pendant qu'il se dégage b centimètres cubes du compartiment cathodique de l'électrolyseur, la portion de courant utilisée pour la réduction est égale à :

$$\frac{2/3 - b}{2/3\,a}$$

Réduction en solution sulfurique. — Pour ces expériences, comme pour les essais en solution chlorhydrique, on a employé comme catholyte une solution de 10 grammes d'acide oléique dans 100-150 centimètres cubes d'alcool, les variations de concentration, dans ces limites, étant sans influence sur la réduction. La réduction devient presque nulle dès que la solution est 0,1 normale en acide sulfurique. C'est ainsi qu'on obtient les résultats suivants consignés dans le tableau I avec un liquide composé de 40 grammes acide oléique + 300 centimètres cubes d'alcool à 96° + 15 centimètres cubes d'acide sulfurique normal + 15 centimètres cubes d'acide sulfurique alcoolique normal ; la cathode en toile de nickel avait 200 centimètres cubes de surface, l'intensité du courant était de 0,3 amp. Après interruption de l'électrolyse, on laissa reposer le liquide 1 jour et demi et en reprenant l'opération on obtint les résultats indiqués au tableau II.

TABLEAU I

Heures depuis le début de l'électrolyse	Intensité (ampères)	a	b	Réduction %
1/2	0,4	48,3	32,2	0
1	0,4	48,0	32,0	0
1 1/2	0,4	48,0	31,9	0,3
2	0,2	48,0	31,1	2,8
3	0,2	48,0	31,1	2,8
4	0,2	48,0	31,3	2,2
5	0,2	48,0	31,6	1,3
6	0.2	48,0	31,1	2,8
8	0,2	48,3	30,7	4,7

TABLEAU II

Heures depuis le début de l'électrolyse	Intensité (ampères)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	0,2	48,0	26,7	16,6
1	0,2	48,0	26,7	16,6
1 1/2	0,2	48,3	27,0	16,3
2	0,2	48,0	27,7	13,4
2 1/2	0,2	48,0	28,7	10,3

La solution cathodique était alors à peu près exempte d'acide sulfurique, l'intensité avait un peu décru tandis que le voltage aux bornes s'était sensiblement élevé; de plus, le liquide tendait à s'échauffer.

Ces résultats montrent qu'il faut très peu d'acide sulfurique pour obtenir la réduction maximum, fait que beaucoup d'autres essais ont confirmé. Au reste, toutes ces expériences sont peu nettes ; il était presqu'impossible d'obtenir des résultats identiques dans des conditions en apparence semblables. Nous passâmes donc à l'étude des solutions chlorhydriques pour voir si elles donneraient de meilleurs résultats.

Réduction en solution chlorhydrique. — Dans ce cas aussi, on observa que la solution ne doit renfermer qu'une faible quantité d'acide libre, environ 5 centimètres cubes d'acide normal pour 100 centimètres cubes, comme dans les essais précédents, l'anolyte était constitué par de l'acide sulfurique 0,1 N. environ. Il fut également difficile d'obtenir des résultats semblables dans des conditions en apparence identiques.

Il semble, notamment, que la réduction s'effectue mieux lorsqu'on laisse reposer un certain temps l'électrolyte avant de commencer l'électrolyse.

Pour étudier ce fait, on procéda comme il suit :

TABLEAU III

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	3,5	48,9	28,0	14,1
1 1/4	3,9	48,0	29,1	9,1
2	3,9- 4,5	48,3	29,9	7,1
3	4,5- 5,2	48,3	28,4	11,8
3 3/4	5,2-18,0	48,9	24,5	24,8

TABLEAU IV

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	3,8	48,5	25,6	20,8
1	4,0	48,3	27,3	15,2
1 3/4	4,0	48,9	28,5	12,6
2 1/4	4,0- 5,0	48,5	26,9	16,8
3	5,0- 7,0	48,9	24,0	26,4
3 3/4	7,0 25	45,6	22,2	27,0

TABLEAU V

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	3,5- 3,6	48,3	21,8	32,3
1 1/4	3,6- 4,0	52,2	27,1	22,1
1 3/4	4,0	49,1	27,4	16,3
2 1/2	4,0- 4,5	48,9	28,0	14,1
3 1/4	4,5- 5,0	48,3	25,1	22,0
3 3/4	5,0- 9,0	48,8	21,3	34,5
4 1/2	6,0-32	28,8	12,3	35,9

On dissolvait 40 grammes d'acide oléique pur dans 500 centimètres cubes d'alcool à 96°, puis on ajoutait 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. On préleva alors 100 centimètres cubes de solution qu'on électrolysa immédiatement (tableau III), le jour suivant on électrolysa 100 autres centimètres cubes (tableau IV) et ainsi de suite, à un jour d'intervalle. L'intensité du courant était maintenue à 0,13 amp., la cathode était une toile de nickel de 100 centimètres carrés ; la température était de 18°.

TABLEAU VI

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	4,0	48,3	15,3	52,5
1 1/4	4,0- 4,5	48,9	21,3	34,7
1 3/4	4,5	48,3	22,7	29,5
2 1/4	4,5- 5,0	48,4	23,5	27,2
3	5,0- 6,5	48,6	20,1	38,0
3 1/2	6,5-18	50,0	24,7	25,9

TABLEAU VII

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	4,0	48,9	11,6	64,4
1 1/4	4,0	48,6	16,6	48,8
1 3/4	4,0- 4,5	48,6	19,7	39,2
2 1/4	4,5- 5,0	48,9	20,4	37,4
3	5,0- 6,5	49,2	23,3	29,0
3 3/4	6,5-12	38,0	19,2	24,2

Ces résultats sont résumés dans le tableau VIII :

TABLEAU VIII

Réduction %				
Immédiatement	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours	Après 4 jours
14,1	20,8	32,3	52,5	64,4
9,1	15,2	22,1	34,7	48,8
7,1	12,6	16,3	29,5	39,2
11,8	16,8	14,1	27,2	37,4
24,8	26,4	22,0	38,0	29,0
—	27,0	34,5	25,9	24,2
—	—	35,9	—	—

On voit que la réduction est plus intense lorsque l'acide oléique est resté un certain temps en contact avec l'acide chlorhydrique :

Dans des conditions convenables, l'acide oléique peut se combiner à l'acide chlorhydrique pour donner de l'acide monochlorstéarique ; il se pouvait donc que ce fut la présence de cette combinaison qui favorisait la réduction, puisque celle-ci dépend de la durée de l'action de l'acide chlorhydrique.

TABLEAU IX

Heures depuis le début de l'électrolyse	Tension (volts)	*a*	*b*	Réduction %
1/2	4,0	48,2	24,7	23,1
1 1/4	4,0	48,6	26,7	17,6
1 3/4	4,0	47,9	27,2	14,8
2 1/2	4,0	50,1	28,3	15,3
3	4,0-4,5	48,4	26,9	16,6
3 3/4	4,5-5,2	48,7	26,7	17,8
4 1/4	5,2-8,0	48,6	27,4	15,4

On prépara donc ce composé, d'après les indications de Pietrowski (*D. Chem. ges.*, XXIII, 2532), en dissolvant 15 grammes d'acide acétique et en y dirigeant à 0° un courant de gaz chlorhydrique sec. Au bout de quatre jours, on ajouta de l'eau, et on lava l'huile séparée jusqu'à réaction neutre. Ce produit fut dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool, additionné de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et électrolysé de la même façon que précédemment. Le tableau IX indique les résultats obtenus.

La réduction est certainement plus intense qu'avec le mélange fraîchement préparé d'acides oléique et chlorhydrique (tableau III), mais la différence est trop faible pour qu'on puisse expliquer ainsi le phénomène que nous venons de signaler.

De nos essais, il résulte donc que la seule chose qu'on puisse affirmer, c'est que, pour effectuer la réduction, il faut opérer avec des solutions très faiblement acides. Pour obtenir une donnée positive, on effectua deux préparations en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué, dans le compartiment cathodique, au fur et à mesure de sa disparition, de façon à maintenir constantes les conditions de l'électrolyse. Pour déterminer le rendement, on partit d'un solution saturée d'acide stéarique, les eaux-mères d'expériences précédentes. A la fin de l'opération on ajoutait la quantité d'alcool qui s'était évaporée, on laissait la cristallisation s'effectuer et on filtrait l'acide stéarique déposé.

Préparation de l'acide stéarique à partir de l'acide oléique. — Dans un becherglass de 500 centimètres cubes, on verse 20 grammes d'acide oléique pur, 300 centimètres cubes d'alcool à 96° et 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué (à 20 $^0/_0$ environ). Comme cathode, on emploie une toile de nickel placée contre la paroi du récipient, longue de 20 centimètres et haute de 7 centimètres et demi. Dans le milieu du becherglass, on place une cuve poreuse de Pukall de 3 centimètres de diamètre sur 14 centimètres de haut renfermant de l'acide sulfurique à 5 $^0/_0$ environ. Cette cuve est fermée par un bouchon percé de deux trous, l'un laissant passer une anode en charbon, l'autre un tube de verre permettant de recueillir les gaz chlorés formés. Au moyen d'une batterie de lampes, on règle un courant d'éclairage de façon qu'il débite 1 ampère dans l'électrolyseur. La tension aux bornes est alors de 20 volts.

A mesure que, pendant l'électrolyse, l'acide chlorhydrique disparaît, le voltage monte ; en ajoutant goutte à goutte de l'acide, on le voit au contraire baisser. En versant dans le compartiment cathodique environ 1 centimètre cube d'acide à l'heure, on maintient le voltage aux bornes entre 20 et 25 volts. L'électrolyseur est placé dans un grand baquet plein d'eau froide, de façon à maintenir sa température entre 30° et 35°. Au bout de 7 heures, on interrompt l'opération et on retire la cuve poreuse. On échauffe le contenu du becher de façon à dissoudre tout l'acide stéarique, on filtre, on porte le volume à 300 centimètres cubes avec de l'alcool et on laisse refroidir. Le jour suivant on filtre les cristaux formés et on les lave à l'alcool jusqu'à ce que le filtratum occupe 300 centimètres cubes. A ces eaux-mères, on ajoute un peu d'acide oléique et on électrolyse à nouveau comme précédemment.

En 5 heures et demie d'électrolyse avec un courant de 1,05 amp., on obtint ainsi 3,8 gr. d'acide stéarique. Théoriquement, 1 ampère fournit 5,3 gr. d'acide stéarique à l'heure. Le rendement est donc de :

$$\frac{3,8 \times 100}{5,5 \times 1,05 \times 5,3} = 12,4\ ^0/_0.$$

Dans une autre expérience avec 2 ampères et 30-35 volts pendant 3 heures, à 35°, on fabriqua 3,18 gr. d'acide stéarique ; le rendement était donc de 10 $^0/_0$.

Il semble donc que le rendement du courant décroît un peu quand la densité augmente, ce qui concorde aussi avec l'analyse des gaz chlorés formés.

Dans les essais qui précèdent, l'eau renfermée dans le vase poreux diffuse toujours un peu dans le compartiment cathodique et tend ainsi à faire varier la solubilité de l'acide stéarique; les rendements indiqués peuvent donc être un peu élevés. On répéta donc les expériences en employant comme anolyte de l'alcool additionné d'acide sulfurique.

Avec un courant de 1 ampère sous 20-25 volts pendant 6 heures (température moyenne 30°-35°, maximum 40°) on obtint ainsi 3,37 gr. d'acide stéarique, soit un rendement de 10,6 $^0/_0$.

En abaissant la température à 20°, on obtint, dans les mêmes conditions 3,4 gr. d'acide stéarique, soit un rendement de 10,7 $^0/_0$.

Une faible variation de température est donc sans influence sur le résultat.

Enfin on fit des expériences tout à fait analogues en solution sulfurique, conformément avec les résultats précédents on trouva un rendement un peu plus faible, 7-8 $^0/_0$.

Notons qu'il n'est pas nécessaire de sécher l'acide stéarique avant de le peser. On le pèse tout humide, on en dissout une fraction aliquote dans de l'alcool et on titre à la soude alcoolique.

Outre les essais décrits ci-dessus on expérimenta l'emploi d'autres métaux que le nickel comme cathode, le platine, le plomb, le zinc et le mercure, sans obtenir de meilleur résultat. Il en fut de même pour l'addition de divers chlorures métalliques à l'électrolyte, de même aussi des essais de réduction, en solution alcoolique ou aqueuse d'oléates alcalins plus ou moins basiques.

VARIA

Acide monopersulfurique de Caro

Par **M. T. S. Price.**

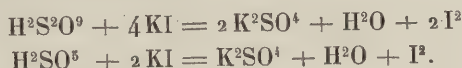
(*Journal of the chemical Society*, vol. LXXXIX, **1906**, p. 53.)

Les différentes recherches faites pour déterminer la composition de l'acide monopersulfurique (acide de Caro) ont conduit soit à la formule H^2SO^5, soit à la formule $H^2S^2O^9$. Dans le premier cas, l'acide est monobasique, il est bibasique dans le second (1).

On pourrait aisément se prononcer en faveur de l'une ou de l'autre de ces formules, si on pouvait obtenir un sel pur, tel un dérivé potassique. La méthode la plus simple consisterait à chauffer un poids donné de ce sel et à déterminer le poids du résidu de sulfate de potassium, poids qui sera variable selon que la composition du sel est $KHSO^5$ ou $K^2S^2O^9$.

Bien que l'auteur ne soit pas encore parvenu à surmonter les difficultés que présente la préparation du sel potassique pur, il a obtenu un mélange dont l'analyse a permis de montrer que l'acide a pour formule H^2SO^5. Le mélange en question consiste en sels potassiques des acides sulfurique, monopersulfurique et bipersulfurique et en sulfate acide de potassium. La proportion de chacun de ces constituants a été déterminée de la manière suivante.

Le monopersulfate, calculé soit comme $KHSO^5$, soit comme $K^2S^2O^9$, a été déterminé par titrage, au moyen d'hyposulfite, de l'iode mis en liberté à la suite de la décomposition d'une solution d'iodure de potassium. Pour le bipersulfate, on a déterminé le pouvoir oxydant total du mélange, au moyen de sulfate ferreux et de permanganate, en déduisant la valeur correspondant au monopersulfate. La proportion du sulfate acide a été évaluée par une méthode basée sur les résultats obtenus par Mugdan (2). Lorsqu'on décompose l'acide monopersulfurique par l'iodure de potassium, on constate une diminution de l'acidité, comme le montrent les équations :



$$H^2S^2O^9 + 4KI = 2K^2SO^4 + H^2O + 2I^2$$
$$H^2SO^5 + 2KI = K^2SO^4 + H^2O + I^2.$$

L'iode mis en liberté a été titré par l'hyposulfite, et ensuite l'acidité de la solution a été déterminée par une lessive de potasse titrée (exempte de carbonate). Connaissant la quantité de monopersulfate en présence, la diminution de l'acidité peut être calculée à l'aide des équations ci-dessus. La différence entre l'acidité constatée et l'acidité calculée représente l'acidité due au sulfate acide de potassium en présence.

La proportion de sulfate de potassium a été évaluée par différence. Toutes ces opérations ont été nécessaires pour trouver la quantité de sulfate de potassium obtenue en chauffant un poids déterminé de mélange, et il ne restait qu'à comparer les résultats expérimentaux avec les données théoriques.

Le tableau suivant est un résumé des résultats obtenus.

Mélange	$KHSO^5$	K^2HSO^4	$K^2S^2O^8$	K^2SO^4 dans le mélange	Résidu *a* (observé)	Résidu *b* (calculé) pour $K^2S^2O^9$	Différence *b-a*	Résidu *c* (calculé) pour $KHSO^5$	Différence *c-a*
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
6,5058	4,2359	0,5328	0,1046	1,6325	4.3780	4,7177	0,3397 = 7,8 %	4,4670	0,0890 = 7,8 %
6,6272	3,6874	0,6153	0,1571	2.1674	4.6960	4,9926	0,2966 = 6,3 »	4,7743	0,0783 = 1,7 »
3,6015	2,3727	0,4050	0,0053	0,8185	2,3800	2,5804	0,2004 = 0,4 »	2,4400	0,0600 = 2,5 »
5,9990	3.2589	0,3686	0,1129	2,2586	4,3470	4,6267	0,2797 = 6,4 »	4,4338	0,0868 = 2,0 »

Les résultats de ces essais militent donc en faveur de la formule $KHSO^5$, pour le monopersulfate de potassium, et, par conséquent, de la formule H^2SO^5, pour l'acide monopersulfurique. La différence de 2 % environ entre la valeur trouvée et la valeur calculée pour le poids du résidu de sulfate de potassium, différence entraînant la formule H^2SO^5 pour l'acide monopersulfurique, semble, de prime abord, être assez grande.

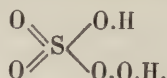
Cependant, comme on verra plus loin, dans la partie expérimentale, les différences en poids, de la

(1) Cf. Price. — *Trans.*, **1903**, LXXXIII, 543 ; Mugdan. — *Zeit. Elektrochem*, **1903**, IX, 713 ; Price et Friend. — *Trans.*, **1904**, 1526.
(2) *Zeit. Elektrochem*, **1903**, IX, 719.

dernière colonne ont été multipliées par dix, les différences réelles oscillent entre 6 et 9 milligrammes. Lorsqu'on prend en considération le grand nombre de différents dosages qui ont dû être faits pour arriver aux résultats réunis plus haut, il est infiniment probable que ces différences sont dues à des erreurs d'analyse. Tous les appareils employés, y compris les poids, ont été soigneusement contrôlés

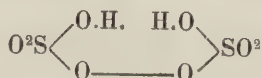
Un instant, on a pensé que l'erreur pouvait provenir d'une dessiccation imparfaite du mélange, mais il a été constaté que tel n'était pas le cas. Et, en effet, les erreurs des quatre essais sont à peu près les mêmes. Or, dans les deux premiers cas, les mélanges ont été desséchés, pendant trois jours, sur l'acide sulfurique et dans le vide, et, pour les deux derniers cas, ils l'ont été, pendant cinq semaines, sur l'acide phosphorique et dans le vide. Il est possible que l'erreur soit due, en partie, à l'occlusion d'une portion des eaux-mères par les cristaux, attendu que ces derniers ne se déposent que lentement pendant la concentration de la solution sous pression réduite (1). Ceci expliquerait le fait que, dans tous les cas, la quantité du résidu calculée est plus grande que la quantité obtenue expérimentalement.

Les résultats des recherches antérieures ont donc prouvé à l'évidence qu'il faut assigner à l'acide monopersulfurique ou bien la formule H^2SO^5 ou bien la formule $H^2S^2O^9$. La présente étude peut être utilisée à élucider la question, de la même manière que la détermination de la chaleur spécifique d'un métal est utilisée à fixer son poids atomique. Or, c'est la première formule qui doit être regardée comme exacte, et, dès lors, la constitution de l'acide peut être représentée de la manière suivante :



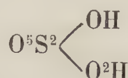
l'hydrogène du groupe hydroxyle, directement rattaché au soufre, étant probablement celui qui est remplacé par les métaux, pour former des sels. L'atome d'hydrogène résiduaire ne présente vraisemblablement que de faibles propriétés acides si réellement il en présente, attendu qu'il est renfermé dans le groupe — O.O.H, groupe qui dérive du peroxyde d'hydrogène, corps qui est un acide très faible De même, on peut dire, par analogie avec d'autres acides bibasiques que l'acidité est très peu diminuée par la présence de l'ion d'hydrogène (beaucoup plus fortemant acide) du groupe — OH, directement rattaché au soufre.

Comme l'acide bipersulfurique $H^2S^2O^8$ est un acide bibasique donnant naissance au sel $K^2S^2O^8$, il a la formule de constitution :



formule dans laquelle les deux hydrogènes acides sont contenus dans les groupes — OH, directement rattachés aux atomes de soufre.

La formule de constitution :



indiquée par Kastle et Lœwenhart (2) est donc inexacte, attendu qu'ici l'acide serait probablement monobasique, à en juger par analogie avec l'acide monopersulfurique.

Partie expérimentale

Une solution d'acide monopersulfurique a été préparée de la manière ordinaire, par l'action de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré sur 25 grammes de bipersulfate de potassium (3) ; ce dernier a été choisi parce qu'il se laisse purifier très facilement. La solution ainsi obtenue a été diluée et neutralisée en même temps : elle a été versée très lentement dans une solution de carbonate de potassium, suffisamment forte pour neutraliser l'acide sulfurique employé, et contenant de la glace fraîchement préparée à l'aide d'eau distillée.

La température de la solution alcaline a été de — 7° avant l'addition de la solution d'acide monopersulfurique, elle s'est élevée graduellement à 0°, à mesure que l'acide y a été versé. Le sulfate de potassium qui se précipitait a été jeté sur un filtre et les eaux-mères ont été enlevées aussi complètement que possible. Le filtrat contenait généralement de l'acide persulfurique en quantité correspondant à environ 18 grammes H^2SO^5 par litre. En diluant le mélange contenant l'acide, d'abord par la glace et le neutralisant ensuite par le carbonate de potassium, le filtrat contenait à peine la moitié de cette quantité d'acide persulfurique.

Généralement, le filtrat était acide et il a été neutralisé par l'addition prudente de nouvelles quan-

(1) Cf Richard. — *Zeit. physik. Chem.*, **1903**, XLVI, 189.

(2) *Amer. chem. Journ.*, **1903**, XXIX, 563 ; Cf. aussi Price et Denning. — *Zeits. physik. Chem.*, **1903**, XLVI, 101.

(3) Price et Friend. — *Trans.*, **1904**, LXXXV, 1526.

tités de carbonate de potassium anhydre, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'effervescence. Ce procédé est suffisamment exact, car il n'est pas absolument nécessaire que la solution soit rigoureusement neutre. La solution neutre a été concentrée par congélation ; le principal avantage de cette manière d'opérer réside dans la précipitation du sulfate de potassium et non dans l'augmentation de la concentration du monopersulfate, car le résidu de glace et de sulfate de potassium contenait toujours, mécaniquement entraînée, une proportion appréciable de monopersulfate. La congélation n'a été opérée qu'une seule fois, une seconde congélation ne déterminant qu'une très faible concentration du monopersulfate obtenu.

On admet généralement que l'acide monopersulfurique et ses sels ne sont pas très stables en solution, mais il a été possible d'évaporer la solution à siccité, en concentrant, sur l'acide sulfurique dans un exsiccateur à vide.

L'évaporation nécessitait 8 à 15 jours, et le sulfate de potassium, qui se précipitait continuellement, a été filtré de temps en temps, jusqu'à ce que la solution fût devenue tellement concentrée qu'il n'a plus été possible de la filtrer sans avoir des pertes appréciables.

Pendant l'évaporation de la solution, la concentration du monopersulfate augmentait de plus en plus, mais, en même temps, une certaine proportion de ce sel se décomposait, avec formation de sulfate acide de potassium. C'est pour cette raison qu'il importe peu que la neutralisation par le carbonate de potassium soit rigoureuse ou non. Le mélange ainsi obtenu a été pulvérisé aussi finement que possible et desséché dans un exsiccateur à vide.

Il y a lieu de rappeler que les solutions de monopersulfate ont généralement une forte odeur rappelant celle du chlorure de chaux ([1]). Mais cette odeur disparaît pendant la concentration sous pression réduite, et le produit solide est complètement inodore. En l'exposant à l'air, la solution acquiert rapidement cette odeur caractéristique, mais qu'elle se manifeste ou non, elle n'a aucune influence sur les résultats analytiques. Le peroxyde d'hydrogène n'a pu être décelé par le réactif au sulfate de titane, ni dans les solutions, avant la concentration, ni dans les solutions faites avec le résidu solide obtenu.

Analyse du mélange. — Une portion pesée de mélange sec a été dissoute dans l'eau privée d'air, et la solution obtenue a été portée à 100 centimètres cubes. Les différents dosages ont été faits sur des parties aliquotes de cette solution ; pour chaque titrage, il a été fait usage de 2 centimètres cubes.

Comme il a été dit plus haut, le monopersulfate a été dosé par évaluation de l'iode mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium, et les précautions prises ont été les mêmes que celles décrites dans un mémoire antérieur ([2]).

Comme le montrent les équations indiquées au commencement de cet article, l'acidité diminue pendant cette réaction.

C'est pour cette raison qu'on a ajouté un volume connu d'acide chlorhydrique dilué à la solution aqueuse d'iodure de potassium, avant d'y verser la solution de monopersulfate. Après le titrage exact de l'iode mis en liberté par l'hyposulfite, l'acidité du liquide a été déterminée au moyen d'une solution titrée de potasse caustique. La diminution de l'acidité a permis de calculer, de la manière déjà indiquée, la proportion de sulfate acide de potassium en présence.

Cette méthode de détermination de l'acidité du mélange est une méthode indirecte, mais il n'a pas été possible de trouver une méthode directe permettant d'obtenir des résultats exacts. La solution n'a pu être titrée directement par la potasse caustique, ni en présence du méthylorange ni en présence de la phénolphtaléine. Dans le premier cas, l'indicateur a été rapidement oxydé, dans le second, le virage n'a pas été suffisamment net, ce qui est probablement dû à la faible acidité de l'ion d'hydrogène contenu dans le groupe — OOH. De même, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats satisfaisants avec la méthode d'Armstrong et Lowry ([3]). En chauffant une partie aliquote de la solution, pour décomposer les persulfates et titrer alors à la potasse caustique, les résultats obtenus sont très peu concordants, fait déjà observé par Mugdan ([4]).

En ce qui concerne la détermination du pouvoir oxydant total de la solution, on ne peut obtenir des résultats concordants que de la manière suivante. On fait bouillir une solution d'acide sulfurique pour en chasser l'air, et, après refroidissement, on y ajoute 5 centimètres cubes de solution de sulfate ferreux et 2 centimètres cubes de solution à analyser. Le tout a été également chauffé à ébullition, pour réduire complètement le persulfate, et la solution refroidie a été titrée au permanganate.

Le dosage du sulfate de potassium provenant d'une partie aliquote de la solution, a été opéré en évaporant à siccité, au bain-marie, dans un creuset en platine, 10 centimètres cubes de solution. Le creuset a été recouvert d'un verre de montre jusqu'à décomposition de la totalité de persulfate, parce qu'il y avait une vive effervescence, aussitôt que la solution devenait chaude. Le résidu a été alors chauffé avec précaution, pour décomposer le sulfate acide de potassium et, le cas échéant, le persulfate qui aurait pu résister, après quoi, il a été pesé. Il serait évidemment beaucoup plus simple de chauffer directement un poids connu de mélange solide. Mais on n'est pas toujours certain si les différents constituants du mélange sont bien intimement mélangés. Il reste à signaler que les méthodes décrites ne peuvent être employées que pour se prononcer en faveur de la formule $KHSO^5$ ou de la formule $K^2S^2O^9$.

Un calcul simple permet de voir qu'il n'est pas possible d'établir une différence entre les formules $K^2S^2O^9$ et KHS^2O^9, ou entre K^2SO^5 et $KHSO^5$.

(1) Baeyer et Villiger. — *Ber.*, **1901**, XXXIV, 853.
(2) Price. — *Trans.*, **1903**, LXXXIII, 543.
(3) *Proc. Roy. soc.*, **1902**, LXX, 94.
(4) *Zeit. Electrochem.*, **1903**, IX, 719.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 février. — Sur l'existence de composés potassiques insolubles dans le tronc et l'écorce de chêne. Note de M. Marcelin Berthelot.

— Sur les pouvoirs rotatoires des hexahydrobenzylidène et œnanthylidène camphrés et de leurs dérivés saturés correspondants, comparés aux mêmes pouvoirs des benzylidène et benzylcamphres. Note de MM. A. Haller et F. March.

Les conclusions de cette note sont les suivantes : 1° Les pouvoirs rotatoires spécifiques des hexahydrobenzylidène et œnanthylidène camphre sont de beaucoup inférieurs aux pouvoirs rotatoires des combinaisons benzéniques correspondantes ; 2° La rotation des dérivés alcoylés saturés continue à rester inférieure à celle des dérivés non saturés auxquels ils se rattachent ; 3° La nature des chaînes latérales saturées $C^6H^{11}C^6H^{13}$ qu'elle soit cyclique ou aliphatique, ne semble pas modifier sensiblement le pouvoir rotatoire dans les deux séries respectives.

Donc dans le benzylidène camphre et dans ses analogues, comme dans les benzylcamphres, c'est le caractère non saturé du noyau benzénique qui exerce son action sur l'élévation du pouvoir rotatoire de la molécule asymétrique à laquelle ce noyau est fixé.

— Contribution à l'étude chimique des eaux marines. Note de M. Th. Schlœsing.

L'analyse de l'eau de la Méditerranée puisée le 12 juillet 1904 sur le rivage de Tunisie, près de l'ancien port de Carthage, a fourni les résultats suivants :

Densité	1,0287
Dans un litre d'eau à la température de 20°C. :	
Alcalinité exprimée en carbonate de chaux	0,126 grammes
Acide sulfurique	2,156 »
Chlore	21,676 »
Brome	0,672 »
Chaux (non compris celle afférente au carbonate)	0,6174 »
Magnésie	2,265 »
Soude	15,984 »
Potasse	0,150 »

Si l'on retranche de la somme de ces éléments 43,866 gr., la quantité d'oxygène équivalente à celle du chlore et du brome 4,892 gr., on obtient le total 38,974 gr. de sels que contient l'eau analysée.

Si l'on compare la composition de l'eau de la Méditerranée avec celle de l'eau de la Manche puisée le 15 janvier 1906 à l'extrémité du port de Dieppe, une heure avant la pleine mer :

	Méditerranée	Manche
Densité	1,0286	1,0239
Un litre d'eau à 20° contient :		
Carbonate de chaux	0,127	0,099
Acide sulfurique	2,551	2,120
Chlore	21,376	17,830
Brome	0,072	0,060
Chaux (non compris le carbonate)	0,599	0,519
Magnésie	2,361	1,993
Soude	16,017	13,410
Potasse	0,510	0,413
	43,613	36,444
Oxygène correspondant au chlore et au brome	4,824	4,024
Somme des sels contenus dans un litre	38,789	32,420

De ces résultats on peut conclure :

1° Que les analyses de l'eau de la Méditerranée prise près de Carthage, ou à mi-chemin de Bizerte et de Marseille, ou dans le voisinage de Cette, concordent assez pour permettre de considérer comme homogène la partie de cette mer comprise entre la France et l'Afrique. C'est vers le fond de la Méditerranée qu'ont lieu les grands apports de substances minérales par le Nil et les fleuves de la Russie méridionale qui se déversent avec le Danube dans la Mer Noire et, par suite, dans la Méditerranée. Il serait intéressant d'étudier des échantillons d'eau puisée entre Tunis et Alexandrie.

2° L'eau de la Méditerranée ne diffère guère de l'Atlantique que par le degré de salures. Les constitutions des deux mers sont presque identiques. C'est un motif de présumer que tous les océans possèdent à peu près le même mélange salin, avec des proportions d'eau variables. La constitution minérale des mers serait comme la constitution gazeuse de l'air sensiblement constante.

— Sur les quasi-ondes de choc et la distribution des températures en ces quasi-ondes. Note de M. P. Duhem.

— M. L. E. Bertin fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Evolution de la puissance défensive des navires de guerre.*

Commissions de prix chargées de juger les concours pour 1906 :

Chimie : Prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts insalubres). — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller, Th. Schlœsing, Berthelot, Maquenne.

Botanique : Prix Desmazières, Montagne, de Coincy. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller, Perrier, Chatin, Giard.

Zoologie : Prix Savigny, Thore, Da Gama Machado. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Guignard, Giard, Delage, Bouvier, Lannelongue, Laveran, Grandidier.

Médecine et Chirurgie : Prix Montyon (Médecine et Chirurgie), Barbier, Bréant, Godard, du Baron, Larrey, Bellion, Mège. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre, Brouardel, Chauveau, Labbé, Perrier.

Physiologie : Prix Montyon (Physiologie expérimentale), Philipeaux, Lallemand, Pourat, Martin Damourette. — MM. d'Arsonval, Chauveau, Bouchard, Dastre, Roux, Laveran, Giard.

Cette Commission est également chargée de présenter une question de *Prix Pourat* pour l'année 1909.

— Eléments provisoires de la Comète 1906. Note de M. E. Maubant.

— Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de $0^m,16$) pendant le troisième semestre 1905. Note de M. J. Guillaume.

— Sur un problème du calcul des variations. Note de M. Erik Holmgren.

— Solution générale du problème d'équilibre dans la théorie de l'élasticité dans le cas où les déplacements des points de la surface sont donnés. Note de M. A. Korn.

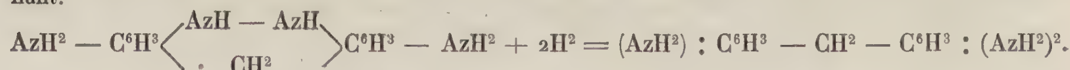
— Sur quelques résultats de la triangulation du massif Pelvoux-Ecrins. Note de M. Paul Heilbronner.

— Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques β-substitués-β-oxyalcooylés. Note de MM. Ch. Moureu et I. Lazennec.

Quand on traite un nitrile acétylénique par l'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool correspondant, il se forme du nitrile éthylénique β-oxyalcoylé et du nitrile β-acétalique par fixation d'une ou 2 molécules d'alcool sur la liaison éthylénique. Mais il est impossible de limiter la réaction à l'un de ces termes. Pour obtenir sûrement et exclusivement le nitrile éthylénique β-oxyalcoylé, on traite le nitrile acétylénique (1 molécule) par 2 molécules de potasse en solution alcoolique. Des nitriles oxyalcoylés aromatiques (obtenus à partir du nitrile phénylpropirolique) hydrolysés par l'acide sulfurique à 1 °/₀, on obtient la cyanocétophénone. L'hydratation des nitriles de la série grasse est beaucoup plus difficile. Avec le nitrile amyléthoxyamylique et l'acide sulfurique à 10 et 20 °/₀ l'action a été tentée. Si on emploie l'acide à 50 °/₀ tout le nitrile disparaît. Du reste, il n'a pas été possible d'isoler le nitrile β-cétonique correspondant ; on n'a trouvé que de la méthylamylcétone.

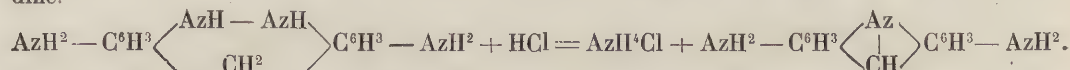
— Essais de réduction dans la série du diphénylméthane. Note de M. H. Duval.

Le chlorure stanneux agit sur l'azooxy, l'azodiaminodiphénylméthane comme réducteur et benzidinant.



$$AzH^2 - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} AzH - AzH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - AzH^2 + 2H^2 = (AzH^2) : C^6H^3 - CH^2 - C^6H^3 : (AzH^2)^2.$$

Si l'on emploie la poudre de zinc en liqueur alcaline et si l'on décante la solution réduite dans un excès d'acide, il se forme, au bout de quelques minutes de chauffe au bain-marie, un dérivé de l'acridine.



$$AzH^2 - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} AzH - AzH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - AzH^2 + HCl = AzH^4Cl + AzH^2 - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - AzH^2.$$

— Sur la cyclohexylacétone. Note de M. P. Freundler.

Toutes les méthodes, celle à l'éther acétylacétique, celle de M. Tiffeneau et celle de M. Blaise, ne donnent que des rendements médiocres. Par la méthode de M. Blaise, il se produit du méthylcyclohexane et peut-être du dicyclohexyléthane. La condensation de l'iodure d'hexahydrobenzylmagnésium avec l'aldéhyde acétique et ensuite l'oxydation de l'alcool secondaire ainsi obtenu au moyen du mélange chromique donne encore les meilleurs résultats, quoiqu'ils soient peu satisfaisants. L'alcool hexylpropylique secondaire bout à 201-202° sous pression normale, la cyclohexylacétone bout à 197°, elle forme un dérivé bisulfitique pas soluble et une semi-carbazone fusible à 182°,5.

— Sur l'absorption des carbonates alcalins par les composants minéraux du sol. Note de M. J. Dumont.

— Sur le passage à travers les ganglions spinaux de faisceaux provenant des racines motrices et se rendant aux nerfs dorsaux chez les Batraciens. Note de M. P. Wintrebert.

— Action du sulfate d'hordénine sur les ferments solubles et sur les microbes. Note de M. L. Camus.

Il y a antagonisme entre le sulfate d'hordénine et le ferment, ce dernier n'est pas détruit mais reste à l'état latent. Certains microbes, le B. Coli et le V. de Massouah, ne se cultivent plus en présence d'une solution à 4 °/₀ d'hordénine (sulfate); le bacille d'Eberth et le V. de Finkler et Prior, en présence de 5 °/₀ de ce sel.

— Les proportions de chloroforme que contient le sang artériel pendant l'état d'anesthésie, n'ont pas de rapport direct avec les effets qu'elles produisent. Note de M. J. Tissot.

— Contribution à l'étude de l'anatomie pathologique des cancers épithéliaux de la prostate. Note de MM. Motz et Majewski.

— La trépanation rolandique et la ponction ventriculaire dans l'arriération. Note de M. O. Laurent.

— Sur l'existence de brèches calcaires et polygéniques dans les montagnes situées au sud-est du Mont Blanc. Note de MM. Kilian et P. Lory.

— Résultats des observations magnétiques faites à l'Observatoire d'Athènes, pendant les années 1900-1903. Note de M. D. Eginitis.

— Le P. Cirere annonce une secousse sismique qui fut constatée le 31 janvier entre $3^h,47$ 7′ et 6 h. p. m. temps Greenwich à l'Observatoire de l'Ebre.

— MM. Kilian et Paulin adressent de Grenoble, le 31 janvier, une dépêche annonçant qu'une secousse sismique a été ressentie à Grenoble à 4 h. 4′,30″ du soir, direction sud-est.

— M. Don Simoni adresse une *Théorie de l'aérophane dans son application à la navigation aérienne.*

— M. Edmond Leux adresse une Note : *Sur un mode de construction des plans aéroplanes, permettant d'augmenter, dans de notables proportions, leur valeur sustentatrice.*

Séance du 12 février. — Sur quelques propriétés des rayons X émis par le radium et par les corps activés par l'émanation du radium. Note de M. Henri Becquerel.

Les mesures effectuées au sujet du ralentissement éprouvé par les rayons α en passant au travers d'une plaque mince d'aluminium, confirment l'existence de ce ralentissement observé par M. Rutherford. Les rayons α du radium se sont comportés dans ces expériences comme les rayons α des corps activés par l'émanation.

— Sur la pression interne des fluides et l'équation de Clausius. Note de M. E. H. Amagat.

— Quelques lemmes relatifs aux quasi-ondes de choc. Note de M. P. Duhem.

— M. William Crookes est nommé membre correspondant pour la section de Physique, en remplacement de M. Bichat, décédé, par 44 voix contre 1, attribuée à M. Ch. Ed. Guillaume.

Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1906 :

Prix Montyon (*Statistique*). — MM. Alfred Picard, Brouardel, de Freycinet, Haton de la Goupillière, Rouché, Laussedat, Carnot.

Médailles Arago, Lavoisier et Berthelot. — MM. Poincaré, Chauveau, Darboux, Berthelot.

Prix Trémont, Gegner, Lannelongue, Jérôme Ponti. — MM. Poincaré, Chauveau, Darboux, Berthelot, Maurice Lévy, Bornet.

Prix Wilde. — MM Berthelot, Lœwy, Maurice Lévy, Darboux, de Lapparent, Mascart, Troost.

Prix Saintour. — MM. Darboux, Poincaré, Berthelot, Zeiller, de Lapparent. Moissan, Giard.

Prix Houllevigue. — MM. Darboux, Poincaré, Berthelot, Mascart, Emile Picard, Maurice Lévy, Giard.

Prix Cuvier. — MM. Gaudry, Perrier, Bouvier, Giard, Delage, Chatin, Barrois.

Prix Parkin. — MM. Bouchard, Brouardel, Mascart, Michel Lévy, Dastre, Chauveau, Moissan.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : *Le XVIIIe Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun.*

— Observations de l'Eclipse de Lune du 9 février 1906, faite à l'observatoire de Paris (Equatorial de la tour de l'Est). Note de M. P. Salet.

— Observations de la Comète Brookes, 1006 (*a*), faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de $0^m,318$. Note de MM. Rambaud et Sy.

— Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de $0^m,16$ d'ouverture) pendant le deuxième trimestre 1905. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les fonctions entières. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur un hessien hyperelliptique. Note de M. Louis Remy.

— Extinction de l'onde solitaire propagée le long d'un tube élastique horizontal. Note de M. A. Boulanger.

— Sur les durées comparées d'une émission de rayons X et d'une étincelle en série avec le tube producteur de rayons. Note de M. Bernard Brunhes.

— Sur les recombinaisons des ions des vapeurs salines. Note de M. G. Moreau.

Aussi bien par les valeurs de leurs mobilités que par celles de leur coefficient de recombinaison, les ions des vapeurs salines, pour les températures comprises entre 170° et 0°, se classent entre les ions des gaz ordinaires et les gros ions dus à l'oxydation du phosphore. A mesure que la température s'élève. la masse diminue et, dans une flamme, ils deviennent comparables, pour l'ion négatif, aux particules cathodiques et, pour l'ion positif, à l'atome d'hydrogène

— Remarque sur les combinaisons de métaux rares du groupe du cérium et sur leurs sulfates en particulier. Mote de M. Camille Matignon.

Cette note est relative à une réclamation de priorité de la part de M. Otto Brill qui, en cette circonstance, ne semble pas avoir raison, M. Matignon s'occupant des métaux rares depuis plusieurs années.

— Sur les iodomercurates de calcium Note de M. A Duboin.

L'iodure mercurique semble former plusieurs iodomercurates avec l'iodure de calcium, l'un répond à la formule $CaI^2 HgI^2, 8H^2O$, l'autre forme des petits cristaux qui diffèrent des précédents par une déliquescence moindre, il a pour formule $CaI^2, 5HgI^2, 8H^2O$, le troisième est représenté par la formule $3CaI^2, 4HgI^2, 24H^2O$. Ces sels doubles peuvent donner des combinaisons avec de nombreux composés organiques.

— Sur l'existence des sulfures de phosphore. Note de M. H. Giran.

Les sulfures de phosphore P^4S^3. P^2S^3. P^2S^5 et PS^6 sont les seuls dont l'existence à haute température soit réelle Les sulfures P^2S, PS, PS^2 et PS^3 correspondent à des eutectiques dont la formule serait voisine de celle des dits sulfures.

— Sur la préparation et les propriétés du strontium. Note de MM. Guntz et Rœderer.

Le strontium a été préparé au moyen de l'amalgame de strontium que l'on transforme en hydrure par l'action de l'hydrogène. Cet hydrure se dissocie à 1000° dans le vide en donnant des vapeurs de strontium.

Ce métal cristallisé est blanc d'argent, se ternissant presque instantanément à l'air. Il fond vers 800° et se volatilise à une température plus élevée.

L'acide carbonique est sans action à froid, au rouge il se forme du carbure de strontium. L'éther de pétrole, le benzène sec ne l'altèrent pas. Il n'en est pas de même de l'alcool absolu avec lequel il forme un alcoolate avec dégagement d'hydrogène ; l'eau est également décomposée avec formation d'hydrate de strontium. La chaleur de dissolution est + 129 calories. Thomsen avait obtenu 117,05 avec un métal très impur ; sa chaleur d'oxydation est + 141.2. celle-ci est intermédiaire entre la chaleur d'oxydation du calcium + 151,9 et celle du baryum + 133,4.

— Action de quelques éthers d'acides bibasiques sur les dérivés halogénés magnésiens des amines aromatiques primaires. Note de M. F. Bodroux.

Avec le carbonate neutre d'éthyle et les dérivés halogéno-magnésiens des amines aromatiques primaires, on obtient des dérivés monosubstitués de l'uréthane. Une seule fonction de l'éther sel entre donc en réaction. Avec l'oxalate neutre d'éthyle ou de méthyle il se forme une oxamide disubstituée symétriquement. On a obtenu de cette façon la diphényloxamide, les dicrésyloxamides para et ortho avec un bon rendement ; la β-dinaphényloxamide aussi, mais avec un mauvais rendement. L'éther succinique se comporte comme l'éther oxalique.

— Sur la constitution des sulfates de chrome. Note de M. Albert Colson.

Entre le sulfate vert obtenu par réduction de l'acide chromique par l'acide sulfureux et le sulfate violet il existe un sulfate bleu turquoise. Le premier contient deux radicaux SO^4 dissimulés et le second un seul. Si au lieu de réduire l'acide chromique à 0° on le maintient vers 4° environ au-dessous de 0°, on obtient une liqueur verte contenant trois SO^4 dissimulés. Il est à remarquer que l'acide dissimulé disparaît en proportion de l'eau de constitution qui se fixe sur le sel. Le sulfate tridissimulé étant arbitrairement représenté par la formule $Cr^2(SO^4)^3$, le sulfate vert sera $Cr^2(SO^4)^3H^2O$, le sulfate bleu turquoise $Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^2$ et le sulfate violet $Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^3$.

— Sur l'existence des bicarbonates dans les eaux minérales et sur les prétendues anomalies de leur pression osmotique. Note de M. Maillard et Lucien Graux.

— Sur un mode nouveau d'extraction de l'huile de badiane. Note de M. Ph. Eberhardt.

L'huile de badiane est fournie par l'*Hicium verum* Hooker et non par l'*Hicium anisatum* Linné. Ce dernier fournirait une essence vénéneuse à laquelle on devrait attribuer les phénomènes d'empoisonnement caractérisé signalés à la suite de l'absorption de l'absinthe ou de certaines anisettes.

On peut extraire de l'essence des feuilles de certains arbres recueillies une seule fois par an vers le milieu de la saison sèche.

— Sur le pouvoir antiprésurant du sérum sanguin des animaux inférieurs (Poissons et Invertébrés). Note de M. J. Sellier.

— Sur la faune annélidienne de la mer Rouge et ses affinités. Note de M. Ch. Gravier.

— Les glandes salivaires de l'Escargot (Helix psomatia). Note de MM. Pacaut et P. Vigier.

— Mécanisme des modalités pathologiques spéciales à chaque organe, au cours d'une maladie générale. Note de M. A. Charrin.

— M. Robert Odier adresse une Note sur le traitement des tumeurs malignes en particulier et des tumeurs en voie de développement par l'injection de liquides organiques riches en ferment glycolytique.

Séance du 19 février. — Détermination simultanée de deux points au moyen des constructions graphiques à grande échelle. Note de M. Hatt.

— Sur l'ébullition et la distillation du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du molybdène, du tungstène, de l'uranium. Note de M. Moissan.

Nous avons déjà fait remarquer que la vaporisation était appliquée industriellement pour la fabrication des métaux et qu'en conséquence les expériences de M. Moissan ne sont pas nouvelles.

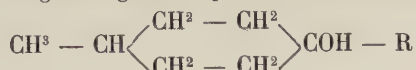
— Rôle de la matière organique dans la nitrification. Note de MM. A. Muntz et E. Lainé.

On peut conclure de cette note que, sous la forme d'humus, la matière organique, quelle que soit son abondance, n'entrave pas la nitrification, elle lui est plutôt favorable. Cette abondance n'est cependant pas une condition indispensable. La matière humique paraît agir favorablement sur la multiplication des organismes.

— Sur le relevé des monuments d'architecture d'après leur photographie, pratiqué surtout en Allemagne. Note de M. Laussedat.

— Synthèses d'alcools tertiaires issus du paraméthylcyclohexane. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

La méthylcyclohexanone 1-4 facilement préparée à partir du paracrésol réagit énergiquement sur les chlorures, bromures ou iodures organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires.



Avec l'iodure de méthyle on obtient le diméthyl 1 : 4-cyclohexanol-4 qui déshydraté par le chlorure de zinc anhydre donne un déméthyl 1 : 4-cyclohexène : 4 liquide bouillant à 125° (corr.) d_4^0 = 0,8207 ; d_4^{14} = 0,8111. N_D = 1,451 à + 14° P_D = 365. L'iodure d'éthyle donne le méthyl-1-éthyl 4-cyclohexanol-4. Ebullition 80° sous 20 millimètres d_4^0 = 0.9225 ; N_D = 1,460 à + 16° P_D = 42,6. Le carbure éthylénique qui provient de la déshydration de cet alcool bout à 149° (corr.) ; d_4^0 = 0,8278 N_D = 1,453 à + 16° P_D = 41. Ce carbure réduit par le nickel donne le méthyléthylcyclohexanone 1-4.

Avec l'iodure de propyle magnésium la paraméthylecyclohexanone donne le méthyl-1-propyl-4-cyclohexanol : Ebullition, 97° sous 20 millimètres. Le chlorure de zinc en dégage un carbure éthylé-

nique $C^{10}H^{18}$. Avec l'iodure d'isopropyl magnésium on obtient un alcool bouillant à 94° sous 20 millimètres, qui, déshydraté par le chlorure de zinc, fournit un carbure bouillant à 166-167° qui paraît identique avec le menthène.

Par le même procédé on a obtenu toute une série d'alcools tertiaires.

— Sur les dangers de l'ingestion des bacilles tuberculeux tués par la chaleur chez les animaux tuberculeux et chez les animaux. Note de MM. A Calmette et M. Breton.

Commissions de prix pour 1906.

Prix Jean Reynaud. — MM. Gaudry, Poincaré, Darboux, Lannelongue, Bouquet de la Grye, Berthelot, Chauveau.

Prix du baron de Joëst. — MM. Berthelot, Darboux, Bouquet de la Grye, Maurice Lévy, Poincaré, de Lapparent, Perrier.

Commission chargée de présenter une question de Prix Bordin (Sciences mathématiques) pour 1909. — MM. Poincaré, Jordan, E Picard, Appell, Darboux, Painlevé, Humbert.

M. M. Bocquet en premier et M. Renan en seconde ligne, sont présentés pour la place d'astronome titulaire vacante à l'Observatoire de Paris.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance le Fascicule IV des *Décades zoologiques* (oiseaux) publiées par la Mission scientifique permanente d'exploration en Indo-Chine.

— Etude photographique de la durée de la décharge dans un tube de Crookes. Note de MM. André Broca et Turchini.

— Sur un procédé pour la mesure de la quantité total de rayons X émis dans un temps donné. Note de M. Gaiffe.

— Snr la radioactivité des sources d'eau potable. Note de MM. F. Dienert et E. Bouquet.

— Condensation des nitriles acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques β oxyphénolés β substitués. Note de MM. Moureu et Lazennec.

On ajoute à une solution faite avec du sodium (1 atome) et un excès du phénol employé, à la température d'environ 120° le nitrile (1 atome) et l'on chauffe quelques heures vers 140°. On obtient ainsi le nitrile acrylique-β-oxyphénolique et β substitué. Ces nitriles, par exemple le β-phényl-β-phényloxyacrylique, est saponifié par la potasse alcoolique, puis le produit brut hydrolysé par l'acide sulfurique ; il se forme de l'acétophénone avec mise en liberté de phénol, en outre, on observe la production de nitrile éthoxylé par substitution de l'alcool au phénol dans le nitrile phénoxylé.

— Recherches sur la série du pyrane. Note de MM. E. Blaise et H. Gault.

Par déshydration de l'acide dicétopimélique résultant lui-même de la saponification du méthylène bioxalacétate d'éthyle on obtient l'acide γ-pyrane-α-α'-dicarbonique. Dans le but d'obtenir les homologues pyraniques on a condensé l'éther oxalacétique avec les aldéhydes cycliques et acycliques. Les aldéhydes cycliques (benzoïque, o et m-nitrobenzoïque et γ-oxybenzoïque) ne donnent dans aucun cas les éthers alcoylidènebisoxalacétiques, mais des éthers cétoarylparaconiques. L'aldéhyde salicylique donne le salicylidène-mono-oxalacétate d'éthyle.

Les aldéhydes acycliques condensés au moyen de la pipéridine ou de la diéthylamine donnent des éthers alcoylidène bisoxalacétiques hydratés. Ces éthers se dédoublent mal sous l'influence des acides minéraux étendus, mais avec l'acide sulfurique concentré et froid il se forme des dianhydrides qui avec l'eau à l'ébullition conduisent aux acides dicétopiméliques. Leurs dioximes bouillies avec de l'eau donnent les dinitriles β-alcyolglutariques. Les homologues de l'acide acétopiméliques donnent des homologues de l'acide pyranedicarbonique.

La basicité de l'oxygène des acides pyrane dicarbonique est nulle à l'égard des acides et des sels des métaux lourds ; par contre, elle se manifeste vis-à-vis des halogènes. Le brome, par exemple, donne des dibromures qui précipitent instantanément l'iode des iodures, et où les atomes d'halogène doivent être fixés sur l'oxygène pyranique. Ces dibromures ne sont pas susceptibles de fournir des sels de pyryle par perte d'hydrogène.

— Sur la présence de l'aldéhyde formique dans les substances caramélisées. Note de M. A. Trillat.

— Note sur la végétation bryologique de l'Antarctide. Note de M. Jules Cardot.

— Sur les levures sporulées de Champignons à Perithèces (glœosporium). Note de MM. Vialla et Pacottet.

— De l'influence de la greffe sur la qualité du raisin et du vin et de son emploi à l'amélioration des hybrides sexuels. Note de MM. Curtel et A. Jurie.

— L'évolution des colonies de *Diplosoma spongiforme* (Giard) et la displanchtomie des ascidiozoïdes. Note de M. Antoine Pizon.

— Sur le mâle et l'appareil suceur de Nicothoa Astaci. Note de M. A. Quidor.

— Les tourbes des plages bretonnes, au nord de Morlaix (Finistère). Note de M. L. Cayeux.

Les tourbes représentent tantôt un produit de flottage, c'est-à-dire une véritable alluvion végétale, tantôt une formation engendrée sur place, par une végétation développée *in situ*.

Sur une trombe de très petites dimensions. Note de M. Luizet.

— M. Jules Carvallo adresse une : *Etude de la loi des variations de la température de l'atmosphère en fonction de la hauteur.*

Séance du 26 février. — Recherches sur quelques métaux et minerais trouvés dans les fouilles du Tell de l'Acropole de Suse en Perse par MM. Berthelot et André.

M. Marcelin Berthelot, à son grand regret, ayant été obligé de citer le nom de celui qui a fait tout le travail, nous l'analyserons. Les métaux analysés par M. André proviennent de fouilles exécutées en Perse dans la partie de Suse désignée sous le nom de *Tell de l'Acropole*. Cet acropole a été successivement occupé par les Elamites, les Achemenides, les Parthes, les Sassanites et les Arabes. Les objets

qui ont été examinés proviennent surtout des couches profondes de l'époque Elamite (antérieure à 750 avant J.-C.) sans que leur origine puisse être absolument garantie. Plusieurs ont été trouvés dans les ruines du temple du dieu Susinak (xe siècle avant notre ère) et l'un d'eux porte une inscription au nom du roi Silhak (entre 1 000 et 750 avant J.-C.).

On remarque particulièrement l'existence du nickel, accompagnant le cuivre dans un certain nombre d'objets qui paraissent avoir été formé par un métal mixte, ou par un mélange de minerais, tel que des pyrites mixtes où le cuivre était associé à une certaine portion de nickel. Jusqu'ici on n'avait rencontré aucune proportion de ce métal dans les analyses faites d'objets provenant de l'Egypte et de la Chaldée. Il y aurait lieu d'en chercher l'origine dans les montagnes des environs de Suse. Voici l'analyse de certains objets.

Objets d'argent

Chlore	16,98
Or	1,12
Argent total	65,27
Cuivre	2,94
Sable	1,44

Le chlorure résulte de l'action des eaux saumâtres

Objets de cuivre et bronze

Etain	11,85
Cuivre	85,20
Oxygène et divers	2,95

Fragment d'un tombeau en bronze de la période Achémenide

Cuivre	82,7
Etain	13,9
Plomb	3,4

Fragment d'un vase ou coffret provenant d'un dolmen de 7m,20 — Vadjalik

Etain	8,45
Cuivre	89,86
Fer	0,53
Divers	1,50

Fragment métallique provenant des fouilles de Suse

Cuivre	67,79
Oxyde de nickel	2,30
Chlore	9,36
Silice	4,21
Oxyde de fer	9,36
Oxygène et divers	13,75

Fragments de vases de bronze et de plaques de bronze (Feuilles du temple de In Susinak)

Etain	19,80
Cuivre	52,27
Plomb	7,04
Chlore	1,39
Oxyde de fer	0,46
Oxygène et eau	19,04

Objets de cuivre provenant des fouilles de Suse

1° Fil de bronze :

Cuivre	77,2
Etain	16,1
Patine oxygénée	6,7

2° Anneaux :

Cu	89,8
Etain	16,1
Fer	0,9
Nickel	traces

3° Petite pelle :

Cuivre	98,7
Etain	0,3
Nickel	0,3
Fer	0,2

Objets de cuivre provenant des fouilles de Suse

4° Pied de statuette :

Cuivre	98,6
Etain	1,0
Fer	0,3
Nickel	traces

5° Lame irrégulière :

Cuivre	74,5
Etain	10,3
Fer	0,15
Nickel	traces

6° Pointe de Javelot :

Etain	11,4
Cuivre	67,3
Fer	traces

Objets de plomb
Prisme de couleur ocreux

Plomb	74,78
Silice	2,35
Oxyde de fer	1,27
Chaux	2,89
Chlore	1,96
Acide carbonique	4,99
Eau	1,31 (à 110°)
Magnésie	0,51
Oxygène et divers	16,04

Silicate de plomb de cuivre et de fer

Cuivre	7,36
Plomb	55,37
Silice	12,03
Chaux	4,77
Acide carbonique	3,91
Eau	1,21
Oxyde de fer	4,26
Chlore	1,08

— Propagation du mouvement autour d'un centre dans un milieu élastique, homogène et isotrope ; étude de l'onde corrélative aux variations de densité. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur quelques difficultés que présente le dosage de l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux. Note de MM. Armand Gautier et Clausmann.

Dans un mélange d'azote ou d'air et d'oxyde de carbone, ou bien d'azote, de gaz combustibles divers et d'oxyde de carbone, on ne peut retrouver la totalité de ce dernier gaz soit par explosion en présence d'oxygène, soit par lavage au chlorure cuivreux. Mais, après lavage, ou après explosion à l'eudiomètre, il sera toujours possible de doser l'oxyde de carbone résiduel en faisant circuler les gaz restants, étendus d'air ou non, suivant les cas, à travers un tube contenant de l'anhydride iodique chauffé à 70° qui oxyde jusqu'aux dernières traces d'oxyde de carbone.

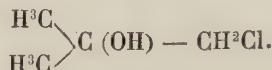
— Sur une inégalité importante dans l'étude des quasi ondes de choc. Note de M. P. Duhem.

— Sur l'addition de l'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène. Note de M. Louis Henry.

L'oxyde d'isobutylène se combine énergiquement avec l'acide chlorhydrique, soit gazeux soit en solution aqueuse concentrée. Il en résulte une *chlorhydrine isobutylénique*



que l'auteur désigne sous le nom de chlorhydrine β pour la différencier de la chlorhydrine α d'où l'oxyde dérive.



Ces deux chlorhydrines présentent entre elles des différences notables au point de vue physique et au point de vue chimique.

Au point de vue physique, la chlorhydrine β et son éther acétique ont un point d'ébullition plus élevé que le composé α et son acétine. Refroidie par un mélange d'éther et de neige carbonique, la chlorhydrine β ne se solidifie pas, tandis que l'α se congèle à — 20°C. Au point de vue chimique, indépendamment des réactions propres aux caractères d'alcool primaire de la chlorhydrine β et d'alcool tertiaire de la chlorhydrine α, on constate que toutes les deux se dissolvent dans l'acide chlorhydrique fumant, mais la chlorhydrine α sous l'action d'un léger échauffement, 60°, donne du chlorure d'isobutylène, ébullition 108-109°, tandis que son isomère β est inattaquée et ne donne qu'une faible quantité d'éther simple.

La chorhydrine α se dissout dans le mélange nitrosulfurique (2 vol. H^2SO^4 — 1 vol. AzO^3H) concentré. La chlorhydrine β donne l'éther nitrique



Le mélange oxydant des acides nitriques (parties égales en poids de AzO^3H fumant et d'acide commercial) agit différemment sur les deux isomères. Le dérivé α s'y dissout et n'est que très faiblement attaqué à froid. Le dérivé β après s'y être dissous s'en sépare, et, dès lors, à la température ordinaire est oxydée d'une manière continue en donnant certainement l'acide chloroisobutyrique. Le nitrite de soude, en présence de l'acide sulfurique étendu, donne avec la chlorhydrine β l'éther nitreux ce qui n'a pas lieu avec la chlorhydrine α.

— M. Heine est nommé membre correspondant pour la section de minéralogie en remplacement de M. de Richthofen. Il obtient 45 voix, et M. Walcott, 4.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. Arthur-François-Alphonse Bienaymé, correspondant pour la section de Géographie et Navigation.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à présenter une liste de deux candidats à la chaire de Zoologie (Mammifères, Oiseaux) devenue vacante au Muséum d'Histoire naturelle, par suite du décès de M. Oustalet.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les tomes Ier et II des *Leçons d'algèbre et d'analyse à l'usage des élèves des classes de mathématiques spéciales*, par Jules Tannery.

— Observations de la Comète Brooks (1902 *a*), faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. Esclangeon.

— Sur l'indétermination d'une fonction d'une variable au voisinage d'une singularité transcendante. Note de M. Pierre Boutroux.

— Sur la série de Fourier. Note de M. Léopold Féjer.

— Intégrales d'une équation différentielle dans le voisinage d'un point critique. Note de M. H. Dulac.

— Sur l'application de l'analyse de Dirichlet aux formes quadratiques à coefficients et à indéterminées conjuguées. Note de M P. Fatou.

— Sur la théorie des spectres. Note de M. Ivar Fredholm.

— Sur les vibrations d'un corps élastique dont la surface est en repos. Note de M. A. Korn.

— Sur un cas particulier du problème des *n* corps. Note de M. Thadée Banachiewitz.

— Sur la signification exacte du principe de Carnot. Note de M. Louis Fredey.

Le principe de Carnot dépend, en somme, d'une statistique si nous l'envisageons sous un aspect unilatéral. Mais il se prêterait à une extension universelle, si nous pouvions concevoir tous les circulus de l'énergie, et deviendrait une des lois les plus constantes qu'ait entrevues l'intelligence humaine. Puisque, au fond, il serait le principe d'inertie envisagé dans son application aux groupements, on ne pourrait lui imposer aucune restriction. Il s'opposerait à tout retour SPONTANÉ des phénomènes mais ad-

mettrait, pourtant, grâce à l'interaection des choses, tous les ordres de retour, tous les genres de répétition

— Sur l'acide lactique gauche. Note de MM. E. Jungfleisch et M. Godchot.

L'acide lactique *l* se transforme plus facilement que l'acide lactique *d* en acide lactique ($d + l$). Aussi ce fait impose pour sa préparation certains ménagements. On transforme le lactate *l* de quinine en lactate de zinc et opérant à 0° et en évitant un excès de baryte, du lactate de zinc on extrait l'acide lactique. Ce dernier s'obtient à l'état cristallisé en soumettant dans un tube scellé le produit sirupeux, provenant de l'évaporation de la solution aqueuse à + 30° dans le vide avec rentrée d'air sec jusqu'à ce que le produit ne perde plus d'eau. Les cristaux obtenus sont fortement hygroscopiques, ils fondent à 26-27°. Son pouvoir rotatoire est lévogyre et diminue quand la dilution augmente. L'acide lactique *l* se transforme facilement en acide lactyllactique *l* qui est dextrogyre, mais si l'on maintient une solution d'acide lactique *l* plus ou moins éthérifiée au bain-marie pendant plusieurs heures en vase fermé, elle devient lévogyre par suite de l'hydrolysation de l'acide lactyllactique *l* par l'eau.

— Sur les kystes des *glœosporium* et leur rôle dans l'origine des levures. Note de MM. P. Viala et Pacottet.

— *Stellosphœra mirabilis*, nouvelle larve d'astérie appartenant très vraisemblablement à une forme abyssale. Note de MM R. Kœhler et C. Vassey.

— Effets reconstituants de la viande crue après le jeûne. Note de M. Charles Richet.

On sait que M. Richet a indiqué un mode de traitement de la tuberculose expérimentale au moyen de la viande crue et du plasma musculaire. Aujourd'hui l'auteur a repris ses expériences avec des périodes alternantes de jeûne (5 jours) et d'alimentation (5 jours). Les chiens sur lesquels on a expérimenté ont été soumis les uns à un régime azoté sans viande, les autres à un régime carné, viande crue et viande cuite. Dans le premier groupe, ceux nourris avec une bouillie de lait de riz cuit et de sucre de canne tous sont morts, d'autres alimentés avec du fromage lacté ont presque tous succombé, seuls ceux soumis à une alimentation carnée se sont bien portés. M. Richet conclut que ce dernier régime est le régime reconstituant par excellence. Mais il est à remarquer que les chiens sont des animaux carnivores et que des expériences déjà anciennes ont démontré qu'ils succombaient à la suite d'un régime d'où la viande était exclue ; les expériences ci-dessus sont une confirmation de ce fait et ne prouvent pas autre chose.

— Etude des variations de la toxicité du contenu de l'intestin grêle. Modifications du sang. Note de MM. Charrin et Le Play.

— Sur la tectonique du massif de la Dent Blanche. Note de M. Emile Argant.

— D'Iférouane à Zinder. Note de M. R. Chudeau.

Séance du 5 mars. — Les sous-oxydes de carbone. Note de M. Marcelin Berthelot.

Décidément, c'est une maladie incurable chez cet inamovible de toujours mettre son nom en vedette à propos des travaux des autres. MM. Otto Diels et Bertram Wolf viennent de préparer un sous-oxyde de carbone C^3O^2, qui bout à + 7°, par deshydratation de l'acide malonique à l'aide de l'acide phosphorique, et ils ont eu la précaution de pas souffler mot de leur travail avant qu'il ait été intégralement publié dans les *Berichte* de la Société chimique allemande. Dépité de ne pas avoir eu vent de la chose, comme quand les auteurs veulent prendre date, de manière à faire faire le travail par ses nègres et à le publier sous son nom avant les savants allemands, M. Marcelin Berthelot vient encore aujourd'hui remplir le rôle de mouche du coche dans les Comptes Rendus. Il ferait bien mieux de répondre au récent article de Julius Thomsen, publié dans le *Moniteur scientifique* de mars, p. 161. Ce savant, pour montrer ce que valent les déductions de M. Marcelin Berthelot, quand il n'a pas de guide pour rectifier ses idées fausses, rappelait que M. Marcelin Berthelot avait écrit deux grands mémoires pour prouver que la chaleur de formation de l'oxyde azotique était de + 6 900 calories. Malheureusement pour M. Marcelin Berthelot, cette chaleur de formation étant, d'après les travaux de Julius Thomsen, de — 21 570 calories, les deux grands mémoires précités sont bons à être mis au panier. Du reste, M. Marcelin Berthelot qui connaît la valeur de ses prétendus recherches et la solidité de ses déductions n'est pas entêté.

Julius Thomsen, poursuivant ses recherches, publie les données suivantes :

Réactions	Thomsen	
(Az, O)	— 21 175	calories
(Az, O^3, H)	+ 41 510	»
(Az^2, O^3, H^4)	+ 83 060	»
(Az, O^3, K)	+ 119 480	»
(Az, O^3, Ag)	+ 28 740	»
(Az^2, O^6, Pb)	+ 105 500	»

Bravement M. Marcelin Berthelot donne, *quelques années plus tard*, quand il croit que les + 6 900 calories pour (AzO) sont oubliés, une nouvelle table, où figurent les nombres qu'il aurait sensément obtenus :

(Az, O)	— 21 600	calories
(Az, O^3, H)	+ 41 600	»
(Az^2, O^3, H^4)	+ 87 900	»
(Az, O^3, K)	+ 117 700	»
(Az, O^3, Ag)	+ 28 700	»
(Az^2, O^6, Pb)	+ 105 600	»

Estomaqué, on le serait à moins, Julius Thomsen ne peut s'empêcher d'écrire :

« De sorte que l'on pourrait être tenté de supposer une confusion dans laquelle Berthelot aurait « publié mes résultats au lieu des siens. »

Mais, bien entendu, et si Julius Thomsen en doute, qu'il s'adresse donc à Ogier, dont nous avons, il y a quelque temps, raconté l'entôlage calorimétrique, à la suite duquel, furieux, il quitta le Collège de France. Nous écrivions alors (*Moniteur scientifique*, mai 1905, p. 390).

« Nous raconterons un jour comment Ogier vittoutes ses mesures calorimétriques prises pendant les « vacances de 1879, et dont M. Marcelin Berthelot lui avait demandé communication, imprimées subrep- « ticement, d'après son manuscrit, dans la première édition de la *Thermochimie* de M. Marcelin Ber- « thelot, accompagnées de l'accolade donnant le nom de l'opérateur. Seulement, au lieu de [O], on lisait « [B]. C'est comme cela que l'on arrive bon premier ».

Si Julius Thomsen avait connu ce fait, il n'aurait pas émis un simple doute sur les affirmations de M. Marcelin Berthelot en écrivant :

« M. Berthelot fait ressortir expressément que toutes les données sont les résultats de ses propres « mesures ». Il aurait nié qu'il eut rien fait et il ne se serait pas trompé.

— Sur quelques conséquences arithmétiques de la théorie des fonctions abéliennes. Note de M. G. Humbert.

— Propagation du mouvement autour d'un centre, dans un milieu élastique, homogène et isotrope, étude de l'onde produite sans changement de densité. Note de M. J. Boussinesq.

— Haricot à acide cyanhydrique. *Phascolus lunatus* (L.). Note de M. Guignard.

Le *Phascolus lunatus* (L) originaire de l'Amérique du sud et probablement du Brésil, s'est répandu dans la plupart des contrées tropicales du globe, où il a fourni de nombreuses variétés considérées comme des espèces distinctes. A l'état sauvage ou subspontané la plante a donné lieu à de nombreux empoisonnements dus à l'acide cyanhydrique. Toutes les variétés fournies par le Phascolus lunatus, même celles améliorées par la culture, contiennent de l'acide cyanhydrique. Ce dernier est produit par l'action d'une diastase sur le glucoside qui est dédoublé par cette diastase en glucose, acétone et acide cyanhydrique. Ainsi donc tous les échantillons désignés dans le commerce sous le nom de Fève de Kratok, de fèves ou haricots de Java, de haricot de Birmanie, du Cap, de Sieva de Lim, de Madagascar dérivés du *Phascolus lunatus* sont plus ou moins dangereux.

Pour reconnaître la présence de l'acide cyanhydrique, il suffit de placer dans un tube à essai des haricots pulvérisés, faire une pâte avec de l'eau, suspendre au-dessus un papier imbibé d'une solution d'acide picrique et d'une solution de carbonate de soude. Il se colore en rouge à la température ordinaire au bout d'un temps plus ou moins long. Il est à remarquer qu'en 1840, à la Réunion, un pharmacien, M. Mercadieu avait montré que le poison de ces haricots était de l'acide cyanhydrique, mais comme toujours on n'a pas tenu compte de son observation. Du reste, nous avons déjà signalé dans le *Moniteur* que beaucoup de plantes donnaient de l'acide cyanhydrique et qu'un vicia était indiqué par Ritthausen et Kreusler comme contenant de l'acide cyanhydrique. Or, les vicia appartiennent comme le *Phascolus lunatus* à la famille des légumineuses, section des papillionnacées.

— Synthèse de trois diméthylcyclohexanols secondaires. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

En fixant six atomes d'hydrogène au moyen de la méthode de Sabatier et Sanderens sur les xylénols on obtient trois alcools secondaires (1 : 2 : 4 ; 1 : 3 : 4 ; 1 : 4 : 2). Leurs points d'ébullition 189°, 179°, 178°,5 sont notablement plus élevés que ceux 166°, 169°, 170°, de leurs isomères tertiaires. Ce sont tous les trois des liquides qui par oxydation au moyen du mélange chromique fournissent des cyclohexanones :

— Sur la carte magnétique des Iles Britanniques. Note de MM. Baillaud et E. Mathias.

M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à présenter une liste de deux candidats à la chaire de Botanique (Classification et Famille naturelles) devenue vacante au muséum d'histoire natuturelle, par suite de l'admission à la retraite de M. Bureau.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0,16 m. d'ouverture), pendant le quatrième trimestre 1905. Note de M. J. Guillaume.

— Sur la déformation des quadriques. Note de M. Luigi Bianchi.

— Sur les singularités des solutions des équations aux dérivées partielles du type elliptique. Note de M. Serge Bernstein.

— Sur la mesure des pertes de phase par réflexion. Note de M A. Perot.

— Sur les phénomènes de phosphorescence. Note de M. A. Debierne.

Les phénomènes de phosphorescence caractérisent des transformations particulières de la matière, comme les phénomènes de radioactivité caractérisent des transformations d'éléments chimiques et, lorsqu'une radiation excite la phosphorescence d'un corps, celui-ci se transforme en substance particulière (substance R). Ces dernières substances sont peu stables et peuvent se détruire soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur.

— Contribution à l'étude de l'acide sélénieux Note de M. Œchsner de Coninck.

A + 14° une partie d'acide sélénieux se dissout dans 2,6 p. d'eau distillée. L'acide azotique le transforme en acide sélénique hydraté. Avec l'acide sulfurique, il forme surtout du sulfoxyde de sélénium. Le pentachlorure de phosphore donne lieu à la production de tétrachlorure de sélénium ; le trichlorure le réduit avec formation de sélénium, il en est de même de l'hydrogène et de l'hydroxylamine.

— Sur les iodomercurates de calcium. Note de M. A. Duboin.

L'iodomercurate de calcium $CaI^2, HgI^2 8H^2O$ cristallise, par évaporation lente à l'air libre, en donnant de longues aiguilles transparentes. Le strontium forme un iodhydrargyrate semblable d'un autre type contenant 9,12 °/₀ de strontium, 21,41 de mercure et 5,92 d'iode.

— Nature de la décomposition d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre, par quelques alliages d'aluminium. Note de M. H. Pécheux.

Les alliages aluminium-magnésium décomposent le sulfate de cuivre en solution, le magnésium décompose l'eau et l'aluminium le sulfate de cuivre. Les alliages d'étain-aluminium se comportent de même, mais la décomposition s'arrête bientôt.

— Note sur le dosage de cadmium, par M. Baubigny.

Pour arriver à doser du cadmium dont le sulfure entraîne toujours une certaine quantité du sel non décomposé, M. Baubigny propose de transformer le sulfure après calcination du filtre qui le contient, en sulfate par les procédés connus.

— Thermochimie des hydrazones et des osazones. Note de M. P. Landrieu.

— Copulation benzidine aniline, diphénylbidiazoaminobenzène et diphényldisazoaminobenzène. Note de M. Léo Vignon.

La copulation de l'aniline et de la benzidine peut se produire de deux manières, soit avec l'aniline et le tétrazodiphényle ou avec le diazobenzène et le diamidophényle. Dans les deux cas, il se forme le même produit. Le diphénylbidiazoaminobenzène chauffé avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline donne naissance à l'aminoazobenzène.

— Sur le tartrate d'antimoine. Note de M. J. Bougault.

— M. Guntz a obtenu un tartrate d'antimoine $C^4H^5SbO^7$ cristallisé en lavant avec de l'alcool absolu le résidu de l'évaporation au bain-marie d'une solution de Sb^2O^7 dans l'acide tartrique. Or, dans ce cas, il se forme un mélange de tartrate d'antimoine et d'éther éthylique et de tartrate d'antimoine. Si on emploie l'acétone au lieu de l'alcool, on obtient un tartrate répondant à la formule $C^4H^3SbO^6$ cristallisé et contenant une molécule d'eau de moins que le tartrate obtenu jusqu'ici.

— Etude chimique sur les graines dites : « pois de Java ». Note de M. Emile Kohn. Abrest.

La communication faite plus haut par M. Guignard n'est que l'ampliation de celle-ci. Il n'y a qu'à s'y référer.

— Sur les caractères chimiques des vins provenant de vignes atteintes par le mildew. Note de M. E. Manceau.

Les vins des vignes attaquées par le mildew sont moins riches en alcool, ont plus d'acidité totale de matières azotées, organiques, de matières minérales, de potasse, d'acide phosphorique et beaucoup moins d'acide tartrique, libre, que les vins sulfatés de même provenance.

— L'évolution des *Eccrina* des *glomeris*. Note de MM. L. Léger et O. Duboscq.

— Sur le gisement huîtrier naturel de la Macta (Algérie) et le régime d'écoulement de cette rivière. Note de M. Bounhiol.

— Les ferments du placenta. Note de MM. Charrin et Goupil.

— Sur la durée de persistance de l'activité du cœur isolé. Note de M. Lambert.

— De l'influence de la vieillesse sur la pression artérielle. Note de M. A. Moutier.

Il semble que chez le vieillard l'hypertension artérielle n'est pas aussi fréquente qu'on le croit, que cette hypertension, lorsqu'elle existe, est la conséquence de l'artério-sclérose et qu'elle n'est pas due à l'évolution normale de l'organisme.

— Une chaîne volcanique miocène sur le bord occidental de la Limagne. Note de M. Ph. Glangeaud.

— Découverte de deux horizons crétacés remarquables au Maroc. Note de MM. W. Kilian et L. Gentil.

— Sur le grand canon du Verdon (Basses-Alpes), son âge et sa formation. Note de M. E. A. Martel.

Ce canon a 21 kilogrammes de longueur, il est entouré d'escarpements variant de 300 à 700 mètres, et un deuxième gradin de crêtes se trouve à 900 et 1 100 mètres du fond. La dénivellation totale donne au torrent une pente de 7,33 par kilomètre (6,40 pour le Rhône de son glacier au lac Léman). Géologiquement c'est la prédominance de diaclases énormes dans les calcaires du Jurassique supérieur qui a préparé l'incision, puis l'approfondissement du canon. L'ouverture de ce canon ne remonte sans doute pas plus haut que le Pleistocène.

— M. Witold Broniewski adresse une note : sur la relation entre le changement de résistance et la dilution des solides monoatomiques.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 9 février 1906.

Lecture est donnée des plis cachetés de M. Le Roy, ouverts en dernière séance générale.

1° Pli cacheté n° 456 en date du 25 janvier 1896, sur un procédé d'utilisation des gemmes ou produits solides résiduaires de la distillation industrielle des pétroles. Le Comité décide de soumettre ce pli à son auteur avant d'en ordonner la publication.

2° Pli cacheté n° 455 même date, sur un procédé nouveau de fabrication des nitrites alcalins. Ce procédé repose sur la réaction du carbure de calcium sur les nitrates. Le Comité demande la publication de ce pli au bulletin.

M. le Président donne ensuite lecture de la lettre suivante de notre collègue M. Bulard, de Moscou :

Moscou, le 12/25 janvier 1906.

Monsieur le Président du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Rouen,

Je me permets d'appeler votre attention bienveillante sur un article de M. Ch. Sunder *sur le rongeage du bleu cuvé à l'oxalate de chaux* qui a paru dans le numéro de janvier de la « Revue générale des matières colorantes », et de vous communiquer quelques réflexions qu'il m'a inspirées.

Nous voyons, dans cet article, que la question de l'oxalate de chaux, dans le rongeant au chromate *a été discutée dans les séances de la Société Industrielle d'Ivanowo Woznessenceck*, et M. Sunder cite les avis des divers chimistes, membres de la Société. Ces avis sont différents, suivant les points de vue où se sont placés leurs auteurs et, aussi, suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvaient ; mais, précisément, cette différence les rend plus intéressants, et l'on sent que le choc de ces diverses idées ne peut qu'être favorable à l'élucidation des différents termes de la question et à sa mise au point.

Cet état de choses m'a causé une certaine satisfaction ; il ne pouvait, en effet, n'être que très agréable de voir la pratique se prononcer sur un procédé dont j'avais bien pu énoncer les conditions générales, mais que les circonstances ne m'avaient pas permis de suivre, dans la pratique en grand. Sous ce rapport, les avis judicieux des divers chimistes, membres de la Société Industrielle d'Ivanowo, sont d'un haut intérêt, et cet intérêt est encore, augmenté par le fait que leurs opinions ont pour interprète un homme de la valeur industrielle de M. Ch. Sunder.

Tout cela est très bien ; mais, vous le savez, l'homme n'est jamais content ; c'est même une de ces qualités essentielles. Je suis très satisfait du mouvement que les chimistes de la Société Industrielle d'Ivanowo ont organisé autour du procédé de rongeage au chromate, en présence de l'oxalate de chaux, mais, je le serais, encore plus, si les chimistes de la Société Industrielle de Rouen voulaient bien y participer. On dit, quelquefois, que Ivanowo est le Rouen de la Russie, or, la Société Industrielle de Rouen a su fournir assez de modèles à celle d'Ivanowo pour pouvoir, une fois, suivre l'exemple que lui donne, aujourd'hui, sa jeune sœur du pays des steppes.

Ne croyez pas qu'en formulant ce souhait, je sois guidé par la recherche d'une vaine gloriole ; non, car tout en estimant très haut la faveur d'être discuté par les chimistes de notre Société — et je l'estime assez pour regretter, profondément, de n'avoir pas su m'y prendre, dans le temps, de façon à ce que mon travail sur *les enlevages au chromate en présence des oxalates alcalins*, fut inséré dans le bulletin, comme c'était ma pensée, en l'écrivant — je suis, dis-je, surtout pénétré de l'idée que, de cette discussion, il peut résulter, pour ce travail, une plus grande somme d'utilité.

J'ai, absolument, foi dans l'avenir du procédé de rongeage au chromate, en présence de l'oxalate de chaux, mais, comme je le disais plus haut, les circonstances ne m'ont pas permis d'en suivre tous les détails dans une fabrication en grand. Bien des points sont restés, pour moi, obscurs, que d'autres auront, sans doute, la satisfaction d'éclaircir. L'économie semble devoir être plus grande que ne l'ont trouvée les chimistes d'Ivanowo ; la qualité supérieure du blanc paraît acquise ; l'attaque moindre du tissu est, encore, controversée ; mais il faudrait voir confirmer mon assertion, que la nuance du fond est beaucoup mieux conservée que par l'ancien mode ; enfin, il faudrait savoir pendant combien de temps le bain d'acide sulfurique seul pourra se conserver, en donnant une fabrication irréprochable. Cette question est des plus importantes et c'est elle, entre autres qui permettra d'établir l'économie du procédé. Les auteurs, qui ont traité de l'enlevage au chromate, ont toujours parlé du passage en acide comme d'une chose des plus simples ; ils énoncent comment est composé le bain, le temps que le tissu doit y séjourner, la température, et c'est tout. Le lecteur peut s'imaginer qu'à la condition d'un « re-nourrissage » convenable, on peut, indéfiniment, opérer dans ce bain, le passage de la marchandise ; or, il n'en est rien ; et les chimistes, qui ont eu à s'occuper de cette fabrication, surtout en quantités importantes, savent qu'au bout du passage d'un certain nombre de pièces, plus ou moins grand suivant que le dessin est plus ou moins chargé, le bain s'altère, il prend de plus en plus une couleur cachou foncé ; il perd la qualité précieuse, qu'il avait au début, de donner des blancs purs et des couleurs vives. Des additions énergiques d'acide oxalique ne parviennent qu'imparfaitement à le ranimer un peu et finalement, on doit, en totalité ou en grande partie, le renouveler, si l'on ne veut compromettre la fabrication.

Sans entrer dans beaucoup de détails qui me mèneraient trop loin, je vais donner, comme exemple, quelques chiffres extraits de ma pratique, dans une fabrique, faisant de ce genre, sa spécialité.

La marchandise était passée, à deux largeurs, pendant 30 secondes, à la température de + 60-65° C. dans une cuve plombée de 2 400 litres de capacité, et les 2/3 du bain étaient renouvelés, après le passage de 160 pièces, d'environ 42 mètres, de la façon suivante :

Dans la cuve :	Dans un vase spécial pour l'alimentation :
1 200 litres d'eau.	600 litres d'eau.
80 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°.	24 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°.
8 » d'acide oxalique.	24 » d'acide oxalique.

De ces chiffres il ressort qu'au début de l'opération, le bain initial était monté à raison de 66,66 gr. d'acide sulfurique, et 6,66 gr. d'acide oxalique, par litre, proportion parfaitement suffisante pour le commencement ; tandis que le bain d'alimentation, destiné à réparer la perte causée par le passage de la marchandise, était, lui, garni à raison de 40 grammes d'acide sulfurique et 40 grammes acide oxalique par litre. On obtenait, ainsi, une augmentation successive de l'acide oxalique, précisément au moment où sa présence devenait de plus en plus nécessaire. Après le passage de 160 pièces, on arrêtait l'opération, vidait les 2/3 du bain, qu'on remontait à neuf, comme il est décrit plus haut. De cette façon, les premières et les dernières pièces étaient, sensiblement, pareilles, mais on ne pouvait, sans inconvénient, aller plus loin. Somme toute, en additionnant les diverses quantités, on trouve que,

surtout par suite de la nécessité de renouveler les bains, on a employé, pour les 160 pièces, 80 + 24 = 104 kilos acide sulfurique et 8 + 24 = 32 kilos acide oxalique ; soit pour une pièce 650 grammes acide sulfurique et 200 grammes acide oxalique. Tous les nombreux essais que j'avais faits, pour améliorer cette situation, étaient demeurés sans résultat.

On voit, de suite, par cet exemple, que si, par l'emploi de l'oxalate de chaux, dans la couleur, le bain d'acide sulfurique seul pouvait être mené aussi loin que le bain sulfurique-oxalique précédent, l'économie obtenue serait, de beaucoup, plus grande que celle indiquée par les chimistes d'Ivanowo. Il resterait, encore, une grande économie, même si l'on devait, notablement, diminuer la quantité de pièces à passer dans ce bain ; c'est dans le bain acide que l'acide oxalique coûte cher, dans la couleur, il ne coûte presque rien, 25 grammes, environ, par pièce, comme l'a montré M. Sunder.

Voilà, Monsieur le Président, quelques-uns des problèmes sur lesquels je me permets d'appeler l'attention de nos collègues du Comité de Chimie de la Société Industrielle, persuadé que, de leur discussion, comme de celle des chimistes de la Société Industrielle d'Ivanowo, il devra en résulter un avantage sérieux pour l'intérêt général. Ce n'est, du reste, pas un exemple isolé qu'a donné cette dernière société. Une discussion en séance et la consignation au procès-verbal des diverses opinions, exprimées par les membres, est chose très fréquente dans les sociétés scientifiques ou techniques en Angleterre, et même chez nous, en France, dans les sociétés de médecine, de chirurgie et autres Je crois que cette pratique ne pourrait que rehausser, encore, le lustre des séances du Comité, et c'est ce qui me confirme dans l'espoir de voir ma proposition accueillie favorablement.

Avant de finir cette lettre que vous trouverez, bien sûr, trop longue, je tiens, cependant, à protester contre un oubli qui a dû se glisser dans l'article de M. Ch. Sunder, et que, je lui ai, du reste, signalé. En me consacrant quelques lignes très flatteuses, au sujet du procédé à l'oxalate de chaux, il a oublié de signaler la part magistrale qui en revient à M. Maurice Prud'homme qui, par son travail si remarquable sur l'oxalate neutre de potasse, a ouvert la voie qui devait m'y conduire. Je trouve qu'il m'appartenait de réparer cet oubli.

Je profite de ma lettre pour affirmer, une fois de plus, mon dévouement aux intérêts de notre chère Société, et c'est dans ces sentiments que je vous prie, Monsieur le Président, de vouloir bien agréer l'assurance de ma considération la plus distinguée.

Achille Bulard.

La discussion de cette intéressante note est remise, vu son importance, à la prochaine séance du Comité.

M. E. Blondel se dit autorisé à annoncer, dès aujourd'hui, officieusement, l'heureuse nouvelle suivante :

Un de nos collègues, membre de la Société depuis 30 ans, inscrit au Comité de Chimie depuis 1881, a décidé, dans un but essentiellement philanthropique, de faire don à la Société d'une somme de 500 francs par an, destinée à secourir un ou plusieurs chimistes dans la gêne par suite de revers, ou n'ayant pas assez de ressources pour continuer des travaux entrepris. Cette somme sera, suivant la volonté du donateur allouée sur la proposition du Comité de Chimie. Une disposition testamentaire lèguera à la Société un capital de 20 000 francs dont la rente recevra la même affectation.

M. R. Blondel fait ensuite une communication sur l'analyse du sulfure de sodium commercial. L'originalité du procédé, qui est dû à M. Battegay, chimiste à Mulhouse, consiste dans la facilité de titrer directement le sulfure en présence des hyposulfites et autres impuretés des sulfures industriels. On commence par saturer par l'acide acétique l'alcali libre, on verse ensuite une solution titrée de sulfate de zinc ; la fin de la réaction est annoncée par des touches sur du papier imbibé de sulfate de cadmium ; la précipitation du sulfure de zinc est complète quand on n'obtient plus la moindre coloration jaune. Il n'est pas besoin de faire ressortir les avantages de cette méthode sur l'ancien procédé de titrage à l'iode.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 23 *février* 1906.

L'ordre du jour appelle la lecture du rapport de M. O. Piequet sur le Traité des applications de la chimie de M. J. Garçon, présenté pour le prix de l'Exposition.

Le rapporteur conclut en demandant, au nom de la Commission, que le prix de l'Exposition de 1884 soit accordé à l'auteur de ce remarquable ouvrage.

Les conclusions de son rapport sont adoptées à l'unanimité.

La Commission pour l'attribution du prix d'Intérêt général est appelée à donner son avis sur la demande de M. V. Steiner. M. E. Blondel dit qu'il est de notoriété publique que M. V. Steiner exploite effectivement une industrie unique en Normandie : celle de la fabrication de matières colorantes et de la rectification de la benzine. Un membre de la Commission fait cependant observer que cette industrie n'est pas absolument nouvelle dans notre contrée : il a existé à la Poterie, près Rouen (il y a une trentaine d'années) une usine de fabrication de matières colorantes de la rosaniline, ainsi que des phtaleïnes, acide éosique, acide picrique, etc. (établissements Casthelaz). Le Comité, bien que favorable à la demande de M. V. Steiner, est d'avis, avant de prendre une décision, de lui donner connaissance de ces observations.

M. G.-A. Le Roy présente au Comité des spécimens de nouveaux ustensiles de laboratoire en quartz (silice) fondu, livrés actuellement par la maison Poulenc. Cette sorte de verre qui est de fabrication allemande, jouit de la remarquable propriété de résister aux brusques changements de température : l'expérience en est faite par M. Le Roy devant le Comité.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXe — Ire PARTIE

Livraison 773 MAI Année 1906

PROCESSUS D'OXYDATION DANS LA CELLULE VIVANTE

Par M. A. Bach.

Dans ce mémoire, je me propose de résumer pour les lecteurs du *Moniteur Scientifique* les recherches que je poursuis depuis près de dix ans sur *le mécanisme des oxydations qui se passent au sein de la cellule vivante.*

I. — Introduction.

Pour vivre, pour exercer ses fonctions vitales, la cellule doit faire une dépense continue d'énergie. Cette énergie, elle la puise dans les matières organiques qui lui servent d'aliments et qu'elle brûle, avec le concours de l'oxygène atmosphérique, pour transformer en travail et chaleur l'énergie que ces matières renferment à l'état potentiel. C'est là, comme on sait, la raison d'être du phénomène respiratoire.

Si l'on cherche à se rendre compte du mécanisme de ces combustions biochimiques, on se heurte dès le premier pas à de grandes difficultés. Les phénomènes d'oxydation dont les êtres vivants sont le siège, se passent à des températures qui ne diffèrent pas beaucoup de la température ambiante. D'autre part, les substances organiques que les êtres vivants utilisent comme aliments — hydrates de carbone, corps gras, matières protéiques — ne sont point attaquées par l'oxygène moléculaire à la température ordinaire ; pour les oxyder, il faut avoir recours à l'oxygène atomique ou *actif*. Il est donc de toute évidence que, pour arriver à brûler rapidement leurs aliments, les êtres vivants doivent posséder le moyen d'*activer* l'oxygène, de le rendre apte à se combiner aux corps sur lesquels il est sans action dans les conditions ordinaires. Quel est ce moyen d'activer l'oxygène?

Sans entrer dans l'examen critique de toutes les théories chimiques de la respiration énoncées jusqu'à ce jour, — sujet que je me propose de traiter dans une monographie spéciale — je me bornerai à rappeler brièvement celle à laquelle j'étais arrivé, il y a une dizaine d'années de cela, par l'étude des phénomènes d'oxydation lente en général. L'ensemble des recherches qui m'ont amené à cette théorie a été consigné dans un mémoire publié ici même, en 1897, sous le titre : *Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente* (1).

L'oxygène libre, dont la molécule se compose de deux atomes réunis par une double liaison, est un corps relativement passif et qui ne peut contracter de combinaisons que lorsque l'énergie nécessaire pour disjoindre ses atomes lui vient du dehors. Lorsqu'il s'agit d'un corps difficilement oxydable, c'est-à-dire d'un corps qui se trouve dans un équilibre chimique stable et qui ne possède pas beaucoup d'énergie disponible, l'intervention d'une énergie étrangère — chaleur, lumière, électricité — est nécessaire pour que l'oxydation se produise. Par contre, lorsqu'on a affaire à un corps facilement oxydable, qui se trouve dans un équilibre chimique instable et dont les atomes sont animés d'un mouvement vibratoire intense, l'énergie propre du corps qui se trouve au contact de l'oxygène peut suffire pour faire sortir celui-ci de son état passif. Le passage de l'oxygène de l'état passif à l'état actif ne saurait être conçu autrement que comme une dislocation de sa molécule, comme une rupture des liaisons entre les atomes qui composent la molécule.

(1) A. Bach. — *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 251 (note). *Moniteur scientifique*, t. XI, p. 479 [**1897**] (*in extenso*).

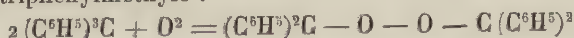
Il est bien évident que, pour rompre une de ces liaisons et transformer la molécule d'oxygène O = O en — O — O —, il faut moins d'énergie que pour rompre toutes les deux et transformer la molécule d'oxygène en atomes libres — O — et — O —. Etant donné que l'énergie disponible du corps qui s'oxyde est nécessairement limitée, c'est le premier cas qui se présentera le plus fréquemment comme nécessitant une moindre dépense d'énergie. Il en résulte que lorsqu'un corps s'oxyde à l'air en vertu de sa propre énergie, il commence par fixer une molécule d'oxygène incomplètement dissociée, c'est-à-dire, un groupe — O — O —. Quels sont les composés oxygénés qui prennent naissance dans ces conditions ? Un exemple très simple en donnera une idée précise.

L'hydrogène libre ne s'unit pas directement à l'oxygène moléculaire à la température ordinaire. Mais lorsqu'il se trouve à l'état naissant, l'hydrogène se combine à l'oxygène pour former en premier lieu, non pas de l'eau, mais du peroxyde d'hydrogène ou de l'eau oxygénée. Ce fait est connu depuis bien longtemps. Il s'explique très simplement en admettant que l'énergie disponible de l'hydrogène naissant a rompu une des liaisons de la molécule d'oxygène et que deux atomes d'hydrogène sont venus saturer les valences devenues libres de l'oxygène.



$$H^2 + O : O = H - O - O - H$$

On sait que le peroxyde d'ydrogène est un oxydant parce qu'il se décompose facilement en eau et oxygène atomique ou actif. Nous avons donc là l'exemple remarquable d'un corps réducteur — hydrogène naissant — qui, en s'oxydant à l'air, active la moitié de l'oxygène sur lequel il agit. L'étude approfondie des phénomènes d'oxydation lente en général, a révélé le fait que tout corps susceptible de s'oxyder à la température ordinaire se comporte avec l'oxygène moléculaire exactement comme l'hydrogène naissant, c'est-à-dire qu'il fixe une molécule d'oxygène incomplètement dissociée et forme un peroxyde. Ce fait, je l'ai constaté sur un très grand nombre de substances appartenant à presque toutes les classes de corps chimiques. Depuis que j'ai publié, en 1897, mon premier travail sur cette question, de nombreux faits ont été découverts qui viennent à l'appui de la théorie de l'activation de l'oxygène par formation intermédiaire de peroxydes. Je mentionnerai tout particulièrement les belles recherches de M. le prof. C. Engler (1), de Carlsruhe, qui est arrivé en même temps que moi, mais par une voie différente, à une conception analogue à la mienne. On a trouvé, par exemple, des corps qui, en s'oxydant, ne forment que des peroxydes. Tel est le cas du triphénylméthyle, corps très remarquable découvert par M. Gomberg. Au contact de l'air, le triphénylméthyle se transforme rapidement et quantitativement en peroxyde de triphénylméthyle :



$$2\,(C^6H^5)^3C + O^2 = (C^6H^5)^2C - O - O - C\,(C^6H^5)^2$$

Passant aux processus d'oxydation dont la cellule vivante est le siège, nous constatons qu'ils se font à la température ordinaire et par l'intermédiaire de l'oxygène moléculaire. Ils appartiennent donc à la catégorie des phénomènes d'oxydation lente et, si nous voulons rester sur le terrain chimique, nous devons admettre qu'ils sont régis par les mêmes lois qui président aux phénomènes d'oxydation lente. Nous savons que les êtres vivants renferment des substances très avides d'oxygène. En s'oxydant au contact de l'air, ces substances doivent nécessairement former des peroxydes et amener à l'état actif la moitié de l'oxygène qu'elles fixent. J'ai pensé que la cellule vivante pourrait bien utiliser l'oxygène ainsi activé pour oxyder les aliments organiques dont elle ne pourrait pas venir à bout autrement. La formation intermédiaire de peroxydes m'avait donc semblé être le moyen dont la cellule dispose pour activer l'oxygène nécessaire pour la combustion des substances organiques difficilement oxydables. Je suis même allé plus loin en faisant ressortir que la cellule devait fabriquer des substances facilement oxydables spécialement destinées à former des peroxydes et à servir ainsi d'intermédiaires de la respiration. Dès lors, j'ai insisté sur le fait que les oxydases ou ferments oxydants sur lesquels l'attention avait été attirée à cette époque par les très intéressantes recherches de M. Bertrand, ne pouvaient être que des corps aisément oxydables et formant des peroxydes, en d'autres termes, que leur action oxydante n'était due qu'à la formation intermédiaire des peroxydes.

Telle est la théorie chimique de la respiration que j'ai énoncée, il y a neuf ans, en me basant sur les conclusions tirées de l'étude générale des phénomènes d'oxydation lente.

Je ne me dissimulais pas que cette théorie serait considérée comme nulle et non avenue, tant qu'elle n'aurait pas été vérifiée et au besoin corrigée par une étude chimique très serrée des phénomènes d'oxydation qui se passent dans les êtres vivants. Comme mes moyens de laboratoire ne me permettaient pas de m'engager dans ce vaste travail que, seul, je ne pouvais pas mener à bonne fin, je me suis adressé à M. le prof. R. Chodat, le savant et distingué directeur de l'Institut Botanique de Genève. Je lui ai exposé mes idées et lui ai demandé sa collaboration pour

---

(1) C. Engler und J. Weissberg. — *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*, Brunswick, 1904.

une série de recherches sur le rôle des peroxydes dans l'économie de la cellule vivante. M. Chodat a bien voulu entrer dans mes vues et, au mois de janvier 1902, nous nous sommes mis au travail dans le but de vérifier jusqu'à quel point la théorie de l'oxydation lente, basée sur la formation intermédiaire de peroxydes, pouvait être appliquée à la respiration de la cellule vivante.

II. — Action du peroxyde d'hydrogène sur la cellule vivante. — Formation de peroxydes dans la cellule vivante. — Oxydases comme corps formant des peroxydes.

Tout d'abord, il nous a fallu déblayer un peu le terrain. Il existe toute une école de physiologistes allemands (Pfeffer, Lœw, Bokorny et autres) qui affirme que les peroxydes ne sauraient jouer aucun rôle utile dans la vie de la cellule, puisque le peroxyde d'hydrogène est un poison très violent et universel du protoplasma. Les physiologistes en question ne sont point embarrassés pour citer toute une série d'exemples destinés à démontrer la toxicité très grande du peroxyde d'hydrogène.

J'avoue, pour ma part, que ces exemples ne me paraissent pas très convaincants, et voici pourquoi. Jusqu'en ces dernières années, le peroxyde d'hydrogène se préparait industriellement en décomposant le bioxyde de baryum par un acide minéral, la plupart du temps, par l'acide sulfurique ou par l'acide fluorhydrique. Le produit du commerce ainsi obtenu contenait toutes les impuretés solubles des acides employés, impuretés qui sont généralement très toxiques. De ces impuretés, les expérimentateurs ne tenaient point compte, ce qui n'inspire pas une grande confiance dans les résultats qu'ils ont obtenus.

Depuis quelques années, la fabrique Merck à Darmstadt livre au commerce du peroxyde d'hydrogène à 30 °/₀ absolument pur, c'est-à-dire ne contenant que de l'hydrogène et de l'oxygène. C'est donc avec ce produit pur que nous avons institué nos expériences[1]. Des fioles coniques, contenant chacune 25 centimètres cubes de liquide Raulin, ont été stérilisées et après addition de quantités déterminées de peroxyde d'hydrogène, les liquides ont été inoculés avec des cultures pures de champignons, — nous avons pris le Penicillium glaucum, le Rhizopus nigricans et le Stérigmatocystis nigra. Les flacons inoculés ont été abandonnés au thermostat à 22°. La quantité de peroxyde ajoutée variait de 1 à 25 milligrammes d'oxygène actif dans la première série et de 5 à 50 milligrammes d'oxygène dans la seconde. A titre de contrôle, nous avons inoculé des liquides non additionnés de peroxyde et abandonné au thermostat des mélanges de liquide Raulin et de peroxyde non inoculés.

De cette manière, nous avons pu constater que le peroxyde d'hydrogène retardait jusqu'à un certain point le développement des champignons, mais qu'après une certaine période d'incubation, qui variait avec l'espèce de champignon et la quantité de peroxyde en présence, les spores fournissaient des filaments de mycèle qui déterminaient un dégagement continu de gaz. Le dégagement de gaz allait en augmentant avec la croissance du mycèle et ne s'arrêtait que lorsque la présence de peroxyde dans le liquide nutritif ne pouvait plus être décelée au moyen du réactif titanique. Cependant les champignons (Sterigmatocystis nigra et Rhizopus) étaient arrivés à pleine maturité et avaient donné des spores au moment où les liquides contenaient encore des quantités considérables de peroxyde. Des trois champignons étudiés, le Penicillium glaucum s'est trouvé être le plus sensible envers le peroxyde d'hydrogène. Des solutions contenant plus de 20 milligrammes d'oxygène actif dans 25 centimètres cubes, sont restées parfaitement stériles. Le Rhizopus nigricans a refusé de croître dans un milieu contenant plus de 30 milligrammes d'oxygène actif (0,25 °/₀ H^2O^2). Par contre, le Sterigmatocystis nigra a fourni dans tous les essais de belles cultures. Avec une de ces cultures, nous avons inoculé une nouvelle série de flacons contenant de 40 à 120 milligrammes d'oxygène actif dans 25 centimètres cubes. Par des cultures successives et systématiques, nous sommes arrivés à obtenir de belles récoltes de ces champignons dans des milieux contenant jusqu'à 2 °/₀ de peroxyde d'hydrogène.

Comme le peroxyde était décomposé au fur et à mesure que le champignon croissait, nous avons aussi cru devoir faire une série d'essais en milieux à teneur constante en peroxyde d'hydrogène. A cet effet, nous nous sommes servis d'un dispositif semblable à celui que j'avais employé, dans des recherches antérieures, pour l'analyse des liquides contenant des peroxydes [2]. Le flacon inoculé a été muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, dont l'un portait une petite burette, et l'autre un tube de dégagement relié à un appareil à potasse caustique et à une burette à gaz. D'après le volume d'oxygène recueilli dans la burette à gaz, nous avons calculé la

(1) R. Chodat und A. Bach. — *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. I. Ueber das Verhalten der lebenden Zelle gegen Hydroperoxyd. Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, t. XXXV, p. 1175 [**1902**].

(2) *Berichte*, t. XXXIII, p. 1507 [**1900**], *Moniteur scientifique* [**1900**], p. 424.

quantité de peroxyde décomposée par la culture. Au moyen d'une solution titrée de peroxyde d'hydrogène, nous avons remplacé au fur et à mesure le peroxyde décomposé et maintenu ainsi une teneur constante en peroxyde dans les essais. De cette manière nous avons constaté que le sterygmatocystis nigra pouvait très bien se développer dans un milieu contenant une *proportion constante* de peroxyde d'hydrogène s'élevant à 0,68 °/₀ (80 milligrammes d'oxygène actif dans 25 centimètres cubes de liquide). Les quantités de peroxyde décomposées dans cette expérience ont été les suivantes :

Au bout de	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	6 jours
Milligrammes H^2O^2 . .	4,2	8,7	36,2	49,4	62,4	76,0

Il est encore à remarquer que les mélanges non inoculés de liquide Raulin et de peroxyde d'hydrogène n'ont pas donné lieu à un dégagement tant soit peu appréciable de gaz.

Il résulte de toutes ces expériences que le peroxyde d'hydrogène est bien loin d'être le poison universel du protoplasma (allgemeines Protoplasmagift) dont parlent certains auteurs, puisque des champignons ont pu s'accommoder parfaitement de quantités relativement considérables de ce corps. Nous en tirons la conclusion que la question préalable ne saurait être opposée à la théorie exposée plus haut et que les peroxydes peuvent jouer un rôle utile dans l'économie de la cellule. C'était donc un premier point acquis pour cette théorie.

Cependant le fait que la vie est compatible avec la présence de peroxyde d'hydrogène ne prouve pas que les peroxydes existent dans les êtres vivants. Il nous fallait par conséquent trouver le moyen d'en déceler la présence dans la cellule vivante.

Je rappellerai que, dans mon idée, les oxydases n'étaient autre chose que des corps facilement oxydables et formant des peroxydes. C'est donc par l'étude chimique des oxydases que nous [1] avons attaqué le problème.

Nous avons d'abord cherché à isoler et à définir chimiquement les peroxydes qui se forment dans l'action de l'oxygène moléculaire sur les ferments oxydants. A cet effet, nous avons fait passer un courant d'oxygène exempt d'acide carbonique dans le suc d'une plante riche en oxydase (Lathraea squamaria) et, en même temps, nous avons laissé couler dans le liquide goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet, une solution de 1 °/₀ de baryte caustique.

Il s'est formé un précipité barytique qui a été lavé à l'eau froide et décomposé par une solution étendue d'acide sulfurique. Le liquide filtré ne donnait pas de coloration avec le réactif titanique, il était donc exempt de peroxyde d'hydrogène. Il colorait par contre instantanément en bleu noir une solution d'iodure de potassium additionné d'amidon. Comme le liquide obtenu était parfaitement exempt d'acide nitreux, ainsi que nous l'avons constaté au moyen du réactif si sensible de Griess, la conclusion s'imposait que la décomposition instantanée de l'iodure de potassium était due à un de ces peroxydes organiques dont Baeyer et Villiger [2] ont décrit les propriétés. Malheureusement la quantité de peroxyde que nous avons pu obtenir était trop minime pour permettre de caractériser ce corps autrement que par ses réactions.

Une expérience parallèle, faite avec le suc de la même plante débarrassé de son oxydase, n'a pas fourni trace de peroxyde. Il semblait donc y avoir corrélation entre la formation de peroxyde sous l'action de l'air et la présence d'oxydase dans le suc végétal, corrélation qu'il s'agissait, bien entendu, de démontrer d'une manière plus précise. Dérogeant à l'ordre chronologique de nos recherches, je dirai que nous y avons pleinement réussi plus tard. En effet, nous avons extrait, M. Chodat et moi [3], de certains champignons (Russula foetens et Lactarius vellereus) une oxydase qui, à côté des propriétés oxydantes bien connues (bleuissement de la teinture de gaïac, oxydation du pyrogallol en purpurogalline, de la quinone en quinhydrone, etc.), possédait aussi à un haut degré la faculté de décomposer l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode.

Le fait que le suc de certaines plantes, qui bleuit la teinture de gaïac, décompose également l'iodure de potassium, nous a suggéré l'idée d'entreprendre l'étude comparée de ces deux réactions sur un très grand nombre de végétaux. Je ferai remarquer que la propriété de certaines plantes de décomposer l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode avait déjà été observée par Schoenbein, Les recherches très étendues que nous avons instituées, nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Il existe un parallélisme rigoureux entre les deux réactions mentionnées, soit au point de vue de la localisation du principe oxydant (couches périphériques), soit au point de vue de l'intensité des réactions.

2° Dans l'énorme majorité des cas, le suc exprimé des végétaux perd au bout de très peu de

---

(1) A. Bach und R. Chodat. — *Untersuchungen*, etc. *II. Ueber Peroxydbildung in der lebenden Zelle. Berichte*. t XXV, p. 2466 [**1902**].
(2) *Berichte*, t. XXXIII, p. 858 et 1569 [**1900**].
(3) *Berichte*, t. XXXV, p. 2466 [**1902**].

temps ses propriétés oxydantes. Mais la faculté de bleuir le gaïac disparaît un peu moins rapidement que celle de décomposer l'iodure de potassium.

3° Dans tous les cas sans exception, le suc qui a perdu ses propriétés oxydantes, les récupère complètement en présence de traces de peroxyde d'hydrogène. Dans les mêmes conditions de dilution, le peroxyde seul ne produit point les réactions d'oxydation indiquées, ou ne les produit que très lentement et faiblement.

La signification de ces faits sera discutée plus loin.

Par toutes ces recherches, et surtout par le fait que l'oxydase donne naissance, sous l'action de l'air, à un corps qui se comporte comme un peroxyde organique, la présence de peroxydes dans les végétaux me paraît nettement établie. Mais, ici, une nouvelle question surgit. Les peroxydes existent-ils déjà dans la cellule vivante, ou bien prennent-ils naissance dans l'oxydation lente d'une des substances facilement oxydables que la cellule laisse échapper en se disloquant? En effet, on sait que le physiologiste allemand Pfeffer a émis l'avis que les processus d'oxydation qui s'observent dans le suc des végétaux et qui sont dus à l'oxygène actif, ne seraient que des phénomènes qui se produisent *post mortem* et que l'oxygène ne se trouve jamais à l'état actif dans la cellule vivante. Nous avons pu démontrer, M. Chodat et moi, que la manière de voir de Pfeffer n'est pas conforme aux faits observés et que, si les peroxydes se trouvent dans le suc des cellules mortes, c'est parce qu'ils existent déjà dans les cellules vivantes. Voici comment nous nous y sommes pris.

Des coupes pratiquées dans des couches périphériques de pommes de terre riches en oxydase, ont été traitées par des solutions de 2 à 4 °/₀ d'iodure de potassium. Nous avons pensé que si les cellules intactes renfermaient des peroxydes, ceux-ci décomposeraient l'iodure de potassium qui y entrerait par osmose, et que l'iode mis en liberté colorerait les grains d'amidon situés à l'intérieur de la cellule. C'est ce qui est arrivé. En examinant au microscope les coupes ainsi traitées, nous avons vu les grains d'amidon se colorer peu à peu en bleu violet. Avec des solutions plus concentrées (hypertoniques) d'iodure de potassium, nous avons pu observer en même temps une plasmolyse tout à fait normale des cellules : le sac protoplasmique s'est détaché lentement des parois cellulaires en enserrant les grains d'amidon colorés en bleu violet.

En replaçant les coupes dans des solutions moins concentrées, le phénomène inverse s'est produit, le sac protoplasmique s'est dilaté, tendant à revenir à son état normal. Comme la plasmolyse est un des signes les plus sûrs de la vie de la cellule végétale, l'existence, soit la formation de peroxydes dans la cellule vivante même, se trouve ainsi bien démontrée.

III. — Peroxydase. — Dédoublement de l'oxydase en peroxydase et oxygénase.

Après avoir démontré la présence de peroxydes dans la cellule vivante, nous (1) avons cherché à étudier de plus près le ferment qui active les peroxydes et auquel M. Linossier (2) a donné le nom parfaitement approprié de *peroxydase* (3).

L'existence, dans l'organisme animal et végétal, de corps participant de la nature des ferments et activant le peroxyde d'hydrogène à la manière du sulfate ferreux, avait déjà été entrevue par Schönbein (4). Ayant observé que les tissus et les extraits d'origine animale et végétale possédaient la propriété de décomposer rapidement le peroxyde d'hydrogène avec mise en liberté d'oxygène et en même temps d'activer le peroxyde, de l'inciter à produire des oxydations que seul il n'est pas capable de produire, Schönbein avait admis que ces deux propriétés appartenaient à un seul et même principe qui se confondait avec les ferments en général. Cependant, en observateur de génie qu'il fut, il ne manqua pas de remarquer que la levure, qui décompose très énergiquement le peroxyde d'hydrogène, ne l'active point (5). La manière de voir de Schönbein s'est conservée jusqu'en ces dernières années dans la chimie physiologique.

Le fait que le principe qui décompose et active le peroxyde ne se confond pas avec les autres ferments, fut nettement établi par Jacobson (6). Spitzer (7), qui chercha à mesurer le pouvoir oxydant des tissus animaux par la quantité de peroxyde d'hydrogène qu'ils pouvaient décomposer, arriva à la conclusion que le principe qui provoquait le bleuissement de la teinture de

(1) A. Bach und R. Chodat. — *Untersuchungen*, etc., IV. *Ueber Peroxydase. Berichte*, t. XXXVI, p. 600 [**1902**].

(2) *Comp. rend. Soc. biol.*, t. V, p. 373 [**1898**].

(3) D'après la nomenclature usuelle des diastases, le nom de *peroxydase* désigne une diastase qui *agit* sur les peroxydes, et non pas un ferment qui *oxyde* plus énergiquement que l'oxydase. L'objection formulée contre cette désignation par Bourquelot (*C. R. Soc. biol.*, t. V, p. 381) n'a donc pas de raison d'être.

(4) *Abhand. Muench. Akad.*, t. VIII, p. 38 [**1856**].

(5) *Abhandl. Muench. Akad.*, t. II, p. 100 [**1863**].

(6) *Zeitsch. f. physolog. Chemie*, t. XVI, p. 340 [**1891**].

(7) *Pflüger's Archiv.*, LXVII, p. 615 [**1897**].

gaïac en présence de peroxyde d 'hydrogène était le même que celui qui déterminait la décomposition du peroxyde avec mise en liberté d'oxygène. Mais Lépinois [1] trouva que l'intensité de coloration, provoquée par différents organes, n'était nullement en rapport avec les quantités de peroxyde qu'ils pouvaient décomposer. Ce fut alors le tour de Löw [2] de démontrer, d'une manière irréfutable, que la propriété de décomposer catalytiquement le peroxyde d'hydrogène appartient à un ferment spécial et universellement répandu dans le règne animal et végétal. Il donna à ce ferment le nom de *catalase*. Le beau travail de Löw a mis en évidence un autre fait d'une grande importance physiologique, à savoir : que la propriété des tissus d'activer le peroxyde d'hydrogène devait également appartenir à un ferment spécial, la *peroxydase*.

Pour étudier les propriétés de ce ferment, il nous a fallu tout d'abord chercher des matières premières appropriées et créer des méthodes d'extraction qui faisaient encore complètement défaut. Après quelques tâtonnements, nous avons réussi à préparer, pour la première fois, une quantité relativement considérable de peroxydase physiologiquement pure, c'est-à-dire exempte de tout autre ferment, en employant comme matière première les rhizomes de raifort (cochlearia armoriaca). Des rhizomes de raifort (1 kilogramme) sont finement divisés, et la pulpe obtenue est abandonnée pendant quelques heures à elle-même pour laisser s'accomplir l'action des enzymes contenus dans la plante. La pulpe est ensuite mise à macérer, pendant 10 jours, avec 1 litre d'alcool à 80 %. Pendant ce temps, l'alcool est renouvelé deux ou trois fois. Après avoir exprimé et lavé par l'alcool à 80 % la pulpe ainsi traitée, on l'épuise pendant 10 jours par 1 litre d'alcool à 40 %. On l'exprime, on filtre le liquide alcoolique et on le précipite par 4 à 5 fois son volume d'alcool absolu. Le précipité obtenu est lavé à l'alcool absolu sous la trompe et séché dans le vide sur du chlorure de calcium. La peroxydase ainsi préparée se présente sous forme d'une masse blanche ressemblant à de l'amidon, mais très soluble dans l'eau et hygroscopique. Exposée à l'air humide, elle tombe en déliquescence et brunit. Chauffée avec de la soude caustique, elle dégage des bases volatiles à odeur pyridique. La peroxydase, soit brute, soit purifiée, ne donne aucune des réactions des albuminoïdes. Sa cendre renferme de 0,2 à 0,6 % de manganèse. Chauffée à l'ébullition, elle perd ses propriétés d'activer le peroxyde d'hydrogène, mais elle la recouvre au bout de quelques heures. Une nouvelle chauffe à l'ébullition détruit irrévocablement la peroxydase.

Les nombreuses expériences que nous avons faites, soit avec cette peroxydase, soit avec une autre que nous avons extraite des courges (cucurbita pepo), ont démontré :

1° Que la peroxydase active non seulement le peroxyde d'hydrogène, mais encore les peroxydes organiques soit préparés artificiellement (peroxyde d'hydrogène monoéthylé C^2H^5OOH, peroxyde d'acétyle, etc.), soit résultant de l'oxydation spontanée de certaines substances organiques facilement oxydables.

Le fait que les globules rouges du sang ou l'extrait de malt activent les produits d'oxydation spontanée de l'éther, de l'essence de térébenthine, etc., avait d'ailleurs déjà été constaté par Schönbein [3].

2° Qu'en l'absence de peroxydes, la peroxydase n'exerce pas la moindre action oxydante. La teinture de gaïac fraîchement préparée ou le pyrogallol pur ne sont pas colorés par la peroxydase. Mais si l'on expose préalablement la teinture de gaïac pendant quelques heures à l'action de l'air, la peroxydase y produit une coloration bleue plus ou moins intense. On sait, d'ailleurs, que la teinture de gaïac, partiellement oxydée, contient un peroxyde qui décompose énergiquement l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode.

3° Que le système peroxydase + peroxyde d'hydrogène produit les mêmes oxydations que l'oxydase contenue dans un grand nombre de plantes. En fait, il y a complète équivalence de ces deux catégories d'oxydants.

Arrivés à cette étape de nos recherches, nous avons eu à coordonner les faits accumulés qui, à première vue, semblaient quelque peu contradictoires et dont la signification n'était pas claire du tout.

La première difficulté gisait dans les rapports entre l'oxydase et la peroxydase. Si, comme nous l'avons prouvé, les oxydases forment des peroxydes sous l'action de l'air, ceux-ci devraient se laisser activer par la peroxydase au même titre que d'autres peroxydes organiques. D'autre part, ils ne pouvaient pas être activés, puisque les oxydases exerçaient à elles seules la même action oxydante que le système peroxydase + peroxyde. Il y avait là un fait qui ne cadrait point avec nos idées sur la fonction chimique des oxydases. A force de chercher, nous avons, cependant trouvé la solution de cette difficulté.

Nous savions que les oxydases soumises à la précipitation fractionnée par l'alcool fournissent à côté de fractions très actives, d'autres qui le sont beaucoup moins. Or, nous avons trouvé que

---

(1) *Comp. rend. Soc. biol.*, 29 mars **1899**.
(2) On catalase : *U. S. Dept. of Agriculture*, Washington, **1901**. Rep. N. 68.
(3) *Verhandl. Naturwiss. Gesel. Basel.*, t. IV, p. 478 [**1866**].

le pouvoir oxydant de ces fractions moins actives pouvait être considérablement augmenté par l'addition de peroxydase.

C'était donc une nouvelle preuve à l'appui de nos idées sur la fonction peroxyde des oxydases. Mais d'autres difficultés subsistaient encore. Certaines fractions des oxydases se laissent activer par la peroxydase. Mais pourquoi l'oxydase entière n'a-t-elle pas besoin de peroxydase pour manifester tout son pouvoir oxydant ? Autre chose : presque toutes les plantes qui renferment des oxydases, renferment aussi des peroxydases, qui peuvent être séparées par précipitation fractionnée à l'alcool. Comme les plantes contiennent toujours des substances facilement oxydables qui *doivent* former des peroxydes sous l'action de l'air, il se trouve que le système peroxydase + peroxyde doit nécessairement faire double emploi avec l'oxydase.

En cherchant à résoudre ces difficultés, nous avons trouvé un certain nombre d'indices qui nous ont mis sur la bonne voie. J'ai déjà mentionné plus haut que le suc des plantes, même très riches en oxydase, perd très rapidement, dans l'énorme majorité des cas, tout son pouvoir oxydant ; mais il le recouvre en présence de peroxyde d'hydrogène : la fonction oxydase du suc disparaît, la fonction peroxydase persiste. Un phénomène analogue se produit lorsqu'on chauffe à 70° le suc des plantes contenant des oxydases plus stables.

L'analyse de la cendre de la peroxydase a révélé que celle-ci renfermait du manganèse. Or, d'après les belles recherches de M. Bertrand [1], les oxydases doivent au manganèse leurs propriétés oxydantes. Nous avons vu que le système peroxydase + peroxyde faisait double emploi avec l'oxydase. Il se trouve en même temps que le principe actif, le manganèse, est commun à l'oxydase et à la peroxydase sans toutefois conférer à cette dernière un pouvoir oxydant propre. De tous ces faits, une seule conclusion s'imposait, qui levait du coup toutes les difficultés, à savoir : *que l'oxydase n'est pas un ferment homogène, mais un mélange de peroxydase et d'un corps formant des peroxydes.*

Aussitôt arrivés à cette conclusion, nous avons cherché à la vérifier par l'expérience, c'est-à-dire nous avons cherché à réaliser le dédoublement de l'oxydase dans le sens que je viens d'indiquer [2].

Ayant soumis une solution d'oxydase de Lactarius vellereus à une précipitation fractionnée par l'alcool, nous avons obtenu, après une longue série d'opérations, deux fractions finales : la première qui n'avait que de très faibles propriétés oxydantes, se laissait activer par des peroxydases de différentes provenances ; la seconde, qui était totalement dépourvue de pouvoir oxydant, activait faiblement le peroxyde d'hydrogène et bien plus fortement la première fraction. A cette dernière, qui ne fonctionne en somme que comme véhicule d'oxygène en formant des peroxydes, nous avons donné le nom d'*oxygénase* [3], et nous avons laissé le nom très approprié de *peroxydase* [4] à la seconde fraction.

Pour étudier les rapports entre les peroxydases et les oxygénases, nous avons fait un grand nombre d'expériences quantitatives, en employant le pyrogallol comme matière oxydable et déterminant l'oxygène absorbé et l'acide carbonique dégagé sous l'action de la peroxydase seule, de l'oxygénase seule et du mélange des deux ferments. Voici, à titre d'exemple, quelques chiffres (voir p. 328).

Toutes ces expériences ont démontré que l'oxygénase de Lactarius se laisse activer par les peroxydases de diverse origine, mais que, par rapport à l'oxygénase de Lactarius, la peroxydase tirée de la même plante se montre plus active qu'aucune autre peroxydase.

Le fait que l'oxydase des auteurs est un mélange de peroxydase et d'oxygénase, nous explique pourquoi les oxydases font souvent défaut dans les êtres vivants, tandis que la peroxydase n'y manque pour ainsi dire jamais. Etant des peroxydes, les produits de l'action de l'air sur les oxy-

---

(1) *Comp. rend.*, t. CXXIV, p. 1356.

(2) CHODAT und BACH. — *Untersuchungen*, etc., V. *Zerlegung der sogenannten Oxydasen in Oxygenasen und Peroxydasen. Berichte*, t. XXXVI, p. 606.

(3) M. BOURQUELOT (*C. R. soc. biol.*, **1904**) a cru bon d'élever des objections contre le nom d'oxygénase, de même qu'il l'a fait pour la peroxydase. D'après lui, *oxygénase* désignerait une diastase qui *oxyderait* l'oxygène. Tout en rendant hommage à l'esprit de suite de M. Bourquelot, je lui rappellerai encore une fois que, conformément à la nomenclature usuelle des diastases, l'oxygénase est un ferment qui *agit* sur l'oxygène.

(4) MM. ENGLER et WEISSBERG (*Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*, Brunswick, **1904**, p. 187) ne sont pas satisfaits du nom de *peroxydase* parce qu'il ressemble à celui de *peroxyde*, ce qui pourrait contribuer à la confusion de ces deux notions ! Je ferai remarquer à MM. Engler et Weissberg que M. Emile Fischer n'a pas craint de donner le nom de maltase à la diastase qui transforme le maltose en glucose, et pourtant *maltase* ressemble bien plus à *maltose* que *peroxydase* à *peroxyde*. Le plus curieux de l'affaire, c'est que, joignant l'exemple à la thèse, MM. Engler et Weissberg aient trouvé le moyen de réaliser la confusion qu'ils avaient prévue (p. 197) : « Dieselbe (peroxydase) oxydiert mit H^2O^2 das Pyrogallol zu Purpurogallin in konstantem Wirkungsverhältniss *der beiden Peroxyde* (!) »

génases sont plus ou moins instables, suivant la nature des radicaux qui sont unis au groupe — O — O — caractéristique des peroxydes. Les peroxydes organiques peu stables ou les peroxydes qui se transforment facilement en peroxyde d'hydrogène sous l'action de l'eau (par hydrolyse) sont utilisés aussitôt formés dans le processus respiratoire et ne peuvent plus être décelés, tandis que la peroxydase, qui est douée d'une grande stabilité, reste dans les organes et se laisse facilement caractériser.

	Oxygène absorbé	Acide carbonique dégagé
1 gr. de pyrogallol + 15 c. c. de peroxydase de raifort.	0,5 c. c.	0,1 c. c.
1 gr. de pyrogallol + 0,059 d'oxygénase de lactarius dans 15 c. c. . .	3,1 »	1,1 »
1 gr. de pyrogallol + 15 c. c de peroxydase + 0,059 d'oxygénase . .	9,9 »	5,5 »
1 gr. de pyrogallol + 15 c. c. de peroxydase de lactarius	0,2 »	0,0 »
1 gr. de pyrogallol + 0,05 gr. d'oxygénase de lactérius dans 15 c. c. .	3,1 »	1,1 »
1 gr. de pyrogallol + 15 c. c. de peroxydase + 0,05 gr. d'oxygénase. .	11,0 »	6,8 »

IV. — Rapports entre la catalase, la peroxydase et l'oxygénase.

Dans les recherches résumées jusqu'ici, j'ai montré que les ferments oxydants touchaient d'une manière ou de l'autre aux peroxydes : les uns, les *oxygénases*, forment des peroxydes en fixant l'oxygène atmosphérique ; les autres, les *peroxydases*, activent les peroxydes ainsi formés ou tout peroxyde qui leur est fourni. A côté de ces deux ferments, il en existe dans les êtres vivants un troisième, la *catalase*, dont la fonction s'exerce dans le même cycle de phénomènes : la catalase décompose le peroxyde d'hydrogène avec mise en liberté d'oxygène moléculaire ou inerte. Il semble donc exister une sorte d'antagonisme entre la peroxydase, qui active le peroxyde d'hydrogène, qui exagère son pouvoir oxydant, et la catalase, qui lui enlève les faibles propriétés oxydantes qu'il peut exercer seul. Etant donné que la catalase existe dans tous les êtres vivants et que sa puissance catalytique est extraordinairement grande, M. Löw [1] émet l'avis que le peroxyde d'hydrogène ne peut jouer aucun rôle physiologique. Et il ajoute que, s'il en était autrement, la cellule ne fabriquerait certainement pas un ferment spécial pour détruire une substance qui peut lui être utile.

Le raisonnement de M. Löw ne me paraît pas fondé. Tout d'abord, on pourrait retourner son argument téléologique et dire que si la cellule vivante fabrique un ferment spécial — la peroxydase — ayant pour fonction d'activer les peroxydes, c'est parce qu'elle utilise certainement ceux-ci pour les besoins de la respiration. De plus, M. Löw n'a pas étudié l'action *simultanée* de la peroxydase et de la catalase sur le peroxyde d'oxygène, de telle sorte qu'il ne saurait encore affirmer avec certitude que la catalase est plus forte que la peroxydase et empêche celle-ci d'exercer toute action oxydante avec le concours du peroxyde d'hydrogène. Il y a encore à tenir compte de ce que les êtres vivants doivent renfermer, à côté de peroxyde d'hydrogène, des peroxydes organiques. Or, la question de savoir si la catalase détruit les peroxydes organiques au même titre que le peroxyde d'hydrogène, n'a même pas été effleurée. C'est pourquoi nous avons cherché à élucider tous ces problèmes par l'expérience directe [2].

La catalase dont nous nous sommes servis, a été préparée en broyant des cultures de stérigmatocystis nigra avec du verre pilé, épuisant par l'eau additionnée d'une trace d'alcali, filtrant et précipitant le liquide fitré par l'alcool absolu. Pour étudier l'action de la catalase sur les peroxydes organiques, nous avons choisi, comme représentant de cette classe de corps, le peroxyde d'hydrogène monoéthylé, C^2H^5OOH, corps bien défini, que MM. Baeyer et Villiger [3] ont préparé pour la première fois en faisant agir le sulfate diéthylique sur le peroxyde d'hydrogène en excès, en présence de soude caustique. La solution de peroxyde d'hydrogène monoéthylé que nous avons préparée et purifiée suivant les indications fournies par MM. Baeyer et Villiger, renfermait 2,47 °/₀ de peroxyde et était parfaitement exempte de peroxyde d'hydrogène.

30 centimètres cubes de cette solution exactement neutralisée ont été traités par 0,010 de catalase dans un appareil qui permettait de recueillir et de mesurer l'oxygène dégagé. Une solution de peroxyde d'hydrogène contenant la même proportion d'oxygène actif aurait fourni dans les mêmes conditions 120 centimètres cubes d'oxygène en quelques minutes. Mais la solution de pe-

---

(1) *Loco citato.*
(2) Bach et Chodat. — *Untersuchungen*, etc. VI. *Ueber Katalase. Berichte*, t. XXXVI, p. 1756 (**1903**).
(3) *Berichte*, t. XXXIV, p. 738 (**1901**).

roxyde monoéthylé n'a pas dégagé trace d'oxygène, même au bout de 24 heures. Nous avons répété l'expérience avec différentes préparations de catalase, mais le résultat a toujours été le même. Il faut donc en tirer la conclusion que la catalase est impuissante à décomposer le peroxyde d'hydrogène monoéthylé avec mise en liberté d'oxygène. Ce qui est juste pour ce peroxyde, qui est si voisin du peroxyde d'hydrogène, l'est à plus forte raison pour les autres peroxydes organiques, dont les radicaux diffèrent, au point de vue fonctionnel, bien plus de l'atome d'hydrogène que le groupe éthyle. En effet, les oxygénases qui fournissent des peroxydes en fixant de l'oxygène, ne sont nullement gênées dans leur fonction oxydante par la catalase. Nous en avons acquis la certitude par des expériences quantitatives analogues à celles décrites dans le chapitre précédent.

Dans ces expériences, nous avons mesuré l'oxygène absorbé par 1 gramme de pyrogallol sous l'action de 0,01 gr. d'oxygénase de lactarius et de 0,01 gr. de peroxydase de raifort dans 30 centimètres cubes en présence et en l'absence de catalase (0,01 gr.). Les deux expériences ont été faites simultanément et dans des conditions identiques.

	Oxygène absorbé	
	Avec catalase	Sans catalase
Au bout de 5 heures	6,2 c. c.	6,2 c. c.
» 10 »	9,4 »	9,4 »
» 24 »	14,8 »	14,8 »
» 48 »	18,6 »	18,7 »

La catalase n'exerce donc aucune influence sur le pouvoir oxydant du système peroxydase + oxygénase.

Nous nous attendions à ce qu'il en fût tout autrement du système peroxydase + peroxyde d'hydrogène, étant donné que le peroxyde d'hydrogène est très rapidement détruit par la catalase. Mais l'expérience a démontré le contraire. La catalase, même en grande quantité, n'exerce aucune influence sur les réactions d'oxydation effectuées par le système peroxydase + peroxyde d'hydrogène (oxydation des phénols, des amines aromatiques). Toutefois, la catalase doit préalablement être suffisamment purifiée pour éliminer les substances réductrices qui l'accompagnent et qui troublent ces réactions même en l'absence de catalase.

Le fait que la catalase ne modifie en rien le pouvoir oxydant des systèmes peroxydase + oxygénase et peroxydase + peroxyde d'hydrogène, semblait s'expliquer le plus simplement en admettant que la catalase était elle-même détruite par l'action de ces oxydants. Mais l'expérience a montré que cette supposition n'était pas fondée.

20 centimètres cubes d'une solution à 0,05 % de catalase ont été abandonnés pendant 12 heures avec 0,01 gr. d'oxygénase et 0,01 gr. de peroxydase. Au bout de ce temps, le mélange a été traité par 5 centimètres cubes de peroxyde d'oxygène à 3 %, et l'oxygène dégagé a été recueilli et mesuré. En 3 minutes, le mélange a dégagé 36,8 c.c. d'oxygène. Expérience de contrôle avec la même quantité de catalase, mais sans oxygénase, ni peroxyde, 37,2 c.c.

20 centimètres cubes de solution de catalase ont été traités par 0,01 gr. de peroxydase et 5 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 3 %.

Oxygène dégagé au bout de 3 minutes.	37,10 c. c.
Expérience de contrôle, sans peroxydase	37,4 »

Il résulte de toutes ces expériences que la peroxydase et la catalase peuvent coexister et exercer simultanément leurs fonctions respectives sans se gêner mutuellement. Sur les peroxydes organiques, qui sont activés par la peroxydase, la catalase est tout à fait sans action. Quant au peroxyde d'hydrogène, la catalase ne le décompose en présence de peroxydase qu'autant que celle-ci l'utilise pour ses réactions d'oxydation.

D'autre part, la catalase n'est pas plus attaquée par le système peroxydase + peroxyde d'hydrogène que par le peroxyde seul.

Ayant entre les mains de bonnes préparations de catalase, nous avons cru utile de terminer cette partie de nos recherches par la vérification d'une assertion de M. Pozzi-Escot (1) relative à l'identité de la catalase et de la *réductase*. *A priori*, cette identité nous paraissait peu probable. Etant donné que tous les agents hydrogénants s'emparent très rapidement de l'oxygène actif du

(1) *Bull. soc. chim.*, XXVII, p. 280.

peroxyde d'hydrogène avec formation d'eau, on ne voit pas bien comment une réductase, qui est censée dégager continuellement de l'hydrogène à l'état naissant, pourrait décomposer le peroxyde d'hydrogène avec mise en liberté d'*oxygène*. Et en effet, l'expérience a prouvé que toutes nos catalases étaient parfaitement exemptes de réductases.

0,02 gr. de catalase ont été dissous dans 10 centimètres cubes d'eau et la solution a été introduite avec 0,5 gr. de fleur de soufre et 1 centimètre cube de toluène dans un flacon que l'on a bien bouché après avoir suspendu à l'intérieur un papier à filtrer imbibé d'acétate de plomb. Après 48 heures, le papier est resté parfaitement blanc. La solution filtrée décomposait très bien le peroxyde d'hydrogène, ce qui prouve que le principe actif de la catalase n'a pas été détruit par le toluène. D'autres expériences faites avec des catalases extrêmement actives, ont donné des résultats identiques.

Il est donc de toute évidence que la catalase n'a rien à voir avec les réductases.

V. — Sur la nature chimique des oxydases [1].

Dans le chapitre II, j'ai montré comment nous avons été amenés à étudier la décomposition de l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, soit par le suc des végétaux, soit par la cellule vivante elle même, et à constater que la propriété de décomposer l'iodure de potassium appartient à l'oxydase au même titre que la propriété de bleuir le gaïac, d'oxyder le pyrogallol etc.

Sans contester aucun des faits que nous avons constatés, mais sans tenir le moindre compte de ceux de nos faits qui allaient à l'encontre de ses idées, M. Aso [2] a cherché à démontrer que le principe oxydant qui, dans les plantes, met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, n'est pas identique avec les oxydases proprement dites qui bleuissent la teinture de gaïac. A l'appui de cette manière de voir, M. Aso invoque l'observation que nous avons faite, à savoir : que, dans la plupart des cas, les sucs des végétaux riches en oxydase perdent peu à peu leurs propriétés oxydantes, mais que la propriété de décomposer l'iodure de potassium disparaît plus tôt que celle de bleuir la teinture de gaïac. Il en tire la conclusion que les deux principes oxydants sont de nature chimique différente. Mais il oublie le fait connu depuis longtemps que la teinture de gaïac est un réactif beaucoup plus sensible des peroxydes que l'iodure de potassium-amidon [3]. Il n'est donc pas surprenant que, dans le suc en décomposition et contenant des substances qui absorbent avidement l'iode, les oxydases puissent encore être décelées par la teinture de gaïac, alors qu'elles ne peuvent plus l'être par l'iodure de potassium en présence d'amidon.

Pour confirmer expérimentalement sa manière de voir, M. Aso a préparé 6 sucs végétaux et trouvé qu'ils bleuissaient bien la teinture de gaïac, mais ne décomposaient pas l'iodure de potassium. S'il avait essayé les plantes elles-mêmes en touchant avec des sections fraîches des papiers imbibés de teinture de gaïac et d'une solution d'iodure de potassium-amidon, comme nous l'avons fait, il aurait certainement obtenu les deux réactions. Dans notre travail, nous avons clairement dit que les plantes qui, à l'état frais, décomposent énergiquement l'iodure de potassium, fournissent la plupart du temps des sucs qui n'agissent plus sur ce réactif. L'observation de M. Aso n'est donc que la répétition de celle que nous avons déjà faite et n'apporte aucun argument nouveau au débat. Quant au fait que nous avons extrait de Rassula fœtens et de Lactarius vellereus des oxydases qui décomposaient l'iodure de potassium et donnaient toutes les autres réactions connues des oxydases, M. Aso l'a passé complètement sous silence.

M. Aso a aussi cherché à définir la nature chimique du principe oxydant qui, selon lui, décompose l'iodure de potassium.

En épuisant par l'eau chaude des bourgeons de Sagittaria sagittifolia, il a obtenu un extrait qui donnait la réaction de la teinture de gaïac et décomposait très bien l'iodure de potassium. Mais en chauffant cet extrait à l'ébullition, il a vu disparaître la réaction du gaïac, mais celle de l'iodure de potassium a subsisté. Il en a conclu que cette dernière était due à la présence d'*acide nitreux*. A l'aide du réactif de Griess, il y aurait en effet décelé la présence de ce composé d'azote dans le suc. Il pense que, dans les autres cas, la décomposition de l'iodure de potassium est également déterminé par l'acide nitreux.

Nous avons répété l'expérience d'Aso et trouvé que, porté simplement à l'ébullition, le suc de Sagittaria sagittifolia donnait encore aussi bien la réaction du gaïac que celle de l'iodure de potassium. Mais en maintenant l'ébullition pendant 3 à 4 minutes, les *deux réactions* ont disparu.

L'extrait que nous avons obtenu était brun rouge et ne pouvait pas être utilisé directement

(1) Chodat und Bach. — *Untersuchungen*, etc. VII. *Einiges über die chemische Natur der Oxydasen Berichte*, t. XXXVII, p. 36.
(2) Aso. — *Beihefte. z. bot. Centralb.*, t. XV, p. 208.
(3) Em. Schöne. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, **1893**, p. 157.

pour effectuer la réaction de Griess. En le traitant par l'acétate basique de plomb et filtrant, nous avons obtenu un liquide incolore qui n'a pas donné trace de coloration avec le réactif de Griess. L'extrait, très actif au début, a perdu au bout de 24 heures sa faculté de bleuir la teinture de gaïac et celle de décomposer l'iodure de potassium.

M. Aso a encore examiné le suc extrait des bulbes de sagittaria Sagittifolia et trouvé qu'il était *parfaitement exempt de nitrites*. Or, en touchant avec une section fraîche du bulbe un papier ioduré et amidonné, nous avons immédiatement obtenu sur celui-ci une empreinte bleue de la section. Ici, aucun doute n'est donc plus possible : la décomposition de l'iodure depotassium s'est produite en l'absence totale de nitrites, absence constatée par Aso lui-même.

Il résulte de tout ceci que le principe qui, dans les plantes, décompose l'iodure de potassium est bien le même que celui qui produit les autres réactions d'oxydation observées et que nous définissons comme un système peroxydase + peroxyde.

Bien qu'elle manquât totalement de base expérimentale, la question soulevée par M. Aso nous a paru intéressante à un point de vue différent de celui auquel M. Aso lui-même s'était placé. On sait que les oxydations considérées comme caractéristiques des oxydases — bleuissement de la teinture de gaïac, oxydation du pyrogallol, de l'hydroquinone, de l'iodure de potassium, etc. — se produisent aussi sous l'action de l'acide nitreux. *A priori*, la possibilité n'était pas exclue qu'un composé oxygéné de l'azote, soudé à une molécule complexe, fût le principe actif des oxydases et fonctionnât comme transmetteur d'oxygène. Au point de vue de leur fonction chimique, les oxydases seraient, dans ce cas, analogues à l'acide nitrosylsulfurique qui sert de transmetteur d'oxygène dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé dit des chambres de plomb. Ce qui nous a surtout frappés, c'est que, dans l'oxydation du pyrogallol, de faibles quantités d'acide nitreux se soient comportées comme de véritables oxydases en déterminant une absorption d'oxygène par la matière oxydable. C'est ainsi que 2,5 mgr. d'acide nitreux introduits dans 30 centimètres cubes d'une solution à 3 °/₀ de pyrogallol ont provoqué l'absorption de 8,6 c.c. d'oxygène en 48 heures et la formation d'une quantité notable de purpurogalline. D'autres expériences ont donné des résultats du même ordre. L'analogie frappante entre l'action des oxydases et celle de l'acide nitreux nous a décidés à rechercher, si nos oxydases les plus pures et les plus actives donnaient les réactions de l'acide nitreux.

0,03 gr. d'une oxydase presque complètement blanche et très active, extraite de Lactarius vellereus, ont été dissous dans 30 centimètres cubes d'eau et, dans une portion de liquide, l'oxydase a été détruite par l'ébullition. Le liquide actif et le liquide inactif ont alors été essayés par différents réactifs.

Voici les résultats obtenus :

	Liquide actif	Liquide inactif
Teinture de gaïac	Coloration bleue intense et immédiate.	Pas de coloration.
Iodure de potassium-amidon	Au bout de 2 minutes, coloration violette passant peu à peu à un bleu intense.	Pas de coloration, même après 24 heures.
Diphénylamine dans H^2SO^4 concentré	Pas de coloration.	Pas de coloration.
Métaphénylènediamine dans l'acide acétique très étendu	Coloration violette, ensuite d'un beau bleu.	Pas de coloration.
Métaphénylènediamine en présence de H^2SO^4, suivant Griess	Pas de coloration.	Pas de coloration.
α-Naphtylamine-acide sulfanilique dans l'acide acétique étendu, suivant Griess	Bleu violet foncé.	Faible coloration orangée.

Les résultats négatifs fournis par la diphénylamine et les deux réactifs de Griess, montrent d'une manière tout à fait concluante que nos oxydases étaient parfaitement exemptes d'acide nitreux. Le principe actif des oxydases n'est donc pas identique à cet acide.

Ces essais réduisent en outre à néant l'hypothèse sur la non-identité des oxydases proprement dites et du principe qui décompose l'iodure de potassium, hypothèse que M. Aso a cherché à accréditer.

(*A Suivre*).

(1) Voir plus haut, chap. II ; *Berichte*, t. XXXV, p. 2468.

LA FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE

Par **M. L. Friderich.**

I. — La fabrication de l'acide nitrique à partir de l'azote atmosphérique est un des problèmes les plus intéressants de la chimie industrielle moderne. Bien que l'on sache depuis plus de cent ans que l'azote et l'oxygène gazeux se combinent sous l'action de la décharge électrique (1), bien que Bunsen ait fait de cette réaction une expérience de cours, c'est à peine si la réalisation technique de ce procédé de fabrication peut être, de nos jours, considérée comme accomplie.

Quel que soit le processus suivant lequel on fournit au mélange d'azote et d'oxygène l'énergie nécessaire à leur combinaison, la marche de la préparation est toujours la suivante :

1° Oxydation de l'azote, le produit final de cette phase étant le peroxyde ;

2° Absorption des produits peroxydés par l'eau ou par une base alcaline ou alcalino-terreuse ;

3° Réoxydation des produits nitreux formés pendant l'absorption.

II. — Pour une distance donnée des électrodes, la décharge électrique dans l'air peut s'effectuer soit à un potentiel très élevé pour une intensité très faible, soit à un potentiel plus faible et à intensité comparativement grande. Le premier cas est celui de l'effluve ; dans le second on est en présence d'une vraie flamme, d'un arc électrique réel. Entre ces deux extrêmes il y a lieu de signaler l'étincelle, phénomène discontinu, occasionné parfois par l'effluve et qui précède toujours l'établissement de l'arc. L'effluve s'établit surtout facilement entre deux surfaces planes, elle intéresse toute la masse gazeuse comprise entre ces deux surfaces. Pour obtenir l'arc on emploiera des électrodes en pointes. Le débit de la décharge est ainsi condensé dans une masse faible de gaz, l'étincelle discrépante qui se produit suffit à échauffer la matière assez pour réduire notablement sa résistance et l'arc s'établit en même temps que la tension aux bornes baisse considérablement.

On peut considérer comme établi que l'effluve jaillissant dans l'air ne produit pas d'oxydes d'azote mais seulement de l'ozone. L'étincelle produit certainement l'oxydation de l'azote, et, suivant les conditions, un peu d'ozone, mais c'est avec l'arc qu'on est parvenu le plus facilement à obtenir des rendements en acide nitrique permettant d'envisager le côté pratique de la question (2).

Et c'est surtout cette raison qu'il faut donner des divergences des résultats fournis par les divers auteurs. Voici pourquoi : La conductibilité du conducteur gazeux formant l'arc est fonction de la température et, par conséquent, varie avec le débit électrique, en raison directe de celui-ci. De même pour une distance constante des électrodes, l'arc s'allonge plus ou moins entre elles suivant que sa température est plus ou moins élevée et que, par suite, les molécules formant le conducteur se renouvellent plus ou moins rapidement. Si l'on opère dans un courant gazeux, la longueur de l'arc varie également avec le débit gazeux. Il serait donc nécessaire de connaître toujours exactement non seulement les caractéristiques du courant électrique mais encore la longueur réelle de l'arc, indépendamment de la distance des électrodes, et le débit gazeux au voisinage de l'arc. Ces données ne sont pas faciles à obtenir ; c'est ainsi, par exemple, qu'on calcule généralement les caractéristiques du courant formant l'arc, courant secondaire d'une bobine de Ruhmkorff ou d'un transformateur, à partir des caractéristiques du courant primaire et les coefficients de transformation ne sont pas toujours bien connus. En raison de ces variations considérables de la conductibilité, il n'est pas possible d'obtenir deux ou plusieurs arcs en dérivation les uns sur les autres si l'on n'intercale pas, en tension sur chaque paire d'électrodes, une résistance convenable de self-induction.

Les estimations sont très variables en ce qui concerne la température de l'arc. Dewar (3) indique 6000° ; Muthmann et Hofer (4), en se basant sur la constante de dissociation de l'acide carbonique, estiment qu'elle n'est pas supérieure à 1800°. Elle est probablement voisine de 3000° comme l'a montré Crova (5).

Sir William Crookes, dès 1892, et plus tard, MM. Muthmann et Hofer (6) et, d'une façon plus approfondie et plus complète, M. Brode (7) ont observé et décrit l'arc électrique dans les gaz :

(1) Priestley et Cavendish, 1785.

(2) Brode considère cependant que l'étincelle constitue un dispositif très approprié à la formation des oxydes d'azote.

(3) *Proc. Roy. Sor.*, XXX, 85.

(4) *D. Chem. Ges. Ber.*, XXXVI, 438.

(5) *Ann. Chim.*, V, 19, 472.

(6) *Loc. cit.*

(7) *Zeits. f. Elek.*, p. 752, 1905. *Uber die Oxydation des Stickstoffes, Halle*, 1905.

c'est une vraie flamme qui jaillit entre les électrodes, elle affecte la forme d'un V renversé et l'on peut lorsque l'intensité du courant est suffisante, y distinguer trois zones. La zone inférieure, très lumineuse, de teinte bleuâtre, est la plus chaude, seule elle est utilisée au transport de l'électricité, c'est là que doit s'établir l'équilibre de réaction donnant la concentration maximum en oxyde d'azote. M. Brode a cherché à prouver qu'il s'y forme un peu d'ozone et cela par voie thermique et non sous l'action des rayons ultra-violets. La zone moyenne est plus large que la précédente, elle offre une coloration bleu verdâtre. Enfin la zone supérieure est brunâtre et peu lumineuse. Cet aspect est celui de l'arc électrique dans l'air, dans d'autres gaz il peut se modifier notablement.

III. — La formation d'oxyde d'azote dans l'arc électrique est un phénomène purement thermique. C'est ainsi qu'on observe aussi la formation de composés nitriques en introduisant de l'azote dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique (1), dans la combustion dans l'oxygène sous pression de composés nitrés ou simplement en portant à une haute température dans un four à résistance un mélange d'azote et d'oxygène (2). Dans tous ces cas il se forme du bioxyde d'azote qui, hors de l'arc, est peroxydé par l'oxygène en excès ; cette peroxydation peut ne pas être totale, en effet, la concentration en gaz nitrés qu'on obtient n'est jamais très élevée, leur pression partielle est donc faible, et cela peut provoquer une dissociation partielle du peroxyde. Aussi beaucoup d'auteurs admettent-ils la présence d'anhydride azoteux (3). Cette hypothèse ne présente guère d'avantages puisque le peroxyde fonctionne comme un anhydride nitreux-nitrique et que, d'autre part, l'anhydride azoteux s'il existe à l'état gazeux, ce qui est contesté, se comporte comme un mélange de peroxyde et de bioxyde. On a voulu aussi admettre (4) que le bioxyde était lui-même dû à l'action de l'ozone, qui pourrait se former dans l'arc électrique, sur l'azote atmosphérique. Cette conception, assez conforme à l'état d'esprit qui pousse, surtout en Allemagne, les chimistes à rechercher la quintessence d'une réaction est peut être prématurée en l'état actuel de la question et l'on ne voit guère qu'elle doive conduire à des résultats ou à des essais nouveaux.

L'équilibre qui s'établit dans l'arc électrique peut donc être représenté par le symbole :



$$Az^2 + O^2 \rightleftharpoons 2\,AzO.$$

On sait que la condition d'équilibre est donnée par l'équation :

$$C^2_{AzO} = K C_{Az^2} . C_{O^2}$$

où C_{AzO}, C_{Az^2} et C_{O^2} représentent les concentrations en AzO, Az^2 et O^2 et K une constante dépendant de la température seule. Pour obtenir la valeur maximum de C_{AzO} il faudra donc que

$$C_{Az^2} = C_{O^2}$$

C'est ainsi qu'en partant de 100 volumes d'air on aura, une fois l'équilibre atteint :

$$C_{Az^2} = (100 - C_{AzO})\frac{79}{100} \qquad C_{O^2} = (100 - C_{AzO})\frac{21}{100} \qquad K = \frac{6{,}03\,C^2_{AzO}}{(100 - C_{AzO})^2}$$

Tandis que si l'on part d'un mélange à 50 % O^2 et 50 % Az^2.

$$C_{Az^2} = (100 - C_{AzO})\frac{50}{100} \qquad C_{O^2} = (100 - C_{AzO})\frac{50}{100} \qquad K = \frac{4 \cdot C^2_{AzO}}{(100 - C_{AzO})^2}$$

Or, la concentration en bioxyde n'étant jamais très élevée on peut, en première approximation, négliger sa valeur au dénominateur ; il viendra donc :

Dans le cas de l'air :

$$C_{AzO} = \sqrt{\frac{10\,000}{6{,}03}K} = 40{,}7\sqrt{K}$$

Dans le cas du mélange à 50 % O^2 et 50 % Az^2 :

$$C_{AzO} = \sqrt{\frac{10\,000}{4}K} = 50 . \sqrt{K}$$

On voit que dans des conditions expérimentales identiques on obtiendra, avec le mélange à 50 %, une concentration en bioxyde 1,25 fois plus élevée qu'avec l'air. Ce fait est important non

(1) Bunsen et Kolbe. — *Ann. der Pharm.*, LIX, 208. — Hoffmann ; *D. Chem. Ges. B.*, III, 663. — Salvadori ; *Gaz. Ch. ital.*, CCCII, 389.
(2) Nernst. — *Jubelband fur Boltzmann*, **1904**, p. 904.
(3) Scheuer. — *Zeits. f. Elek.*, **1905**, 565.
(4) Brode. — *Loc. cit.*

seulement au point de vue de la concentration même, mais aussi au point de vue du rendement, comme nous le verrons. L'équilibre du système AzO^2, AzO et ses variations avec la température ont été étudiés par MM. Muthmann et Hofer [1] et par M. Nernst [2] et leurs résultats expérimentaux présentent des divergences considérables. Ce fait n'est pas étonnant : la valeur de la constante K varie avec la température, d'autre part, la vitesse avec laquelle l'équilibre est atteint est elle-même fonction de cette constante. Si l'on élevait progressivement la température d'un mélange d'oxygène et d'azote en le laissant à chaque température pendant un laps de temps proportionnel à la vitesse de la réaction et qu'on abaisse ensuite sa température dans les mêmes conditions, on retrouverait le mélange intégral d'azote et d'oxygène sans trace de AzO ; cela en vertu de la loi d'après laquelle la vitesse de formation d'un produit est égale à sa vitesse de décomposition. Pour obtenir la concentration réelle en AzO correspondant à une température déterminée, il faut donc refroidir les gaz jusqu'à une température à laquelle la vitesse de réaction soit pratiquement nulle et cela avec une rapidité suffisante pour que la régression de la réaction soit négligeable. S'il se peut que dans ses essais à basse température, M. Nernst, en opérant avec un tube chaud-froid spécial ait réalisé cette condition, il est douteux qu'elle l'ait été dans les expériences qu'il a prises pour base de ses calculs à haute température. Les résultats de MM. Muthmann et Hofer sont encore plus sujets à caution. Ces auteurs ont, en effet, admis que la concentration qui s'établit en un vase clos où jaillit l'arc est celle même des régions les plus chaudes de l'arc ; or, il est certain qu'avant d'arriver à la température du récipient, à laquelle la vitesse de réaction est nulle, les particules gazeuses ont traversé les zones à températures relativement basses de l'arc et qu'il s'y est produit une décomposition de l'oxyde d'azote. Ces expériences n'ont donc pas grand intérêt pratique puisque l'on peut concevoir qu'il existe des dispositifs — et l'on en a, en effet, réalisé — qui permettent de réduire notablement le laps de temps pendant lequel les gaz traversent les zones de régression de la réaction. En admettant une température de l'arc de 3000° et la concentration limite de 3,6 vol. AzO pour 100 volumes d'air indiquée comme correspondant à cette température par M. Nernst, on calcule facilement le rendement théorique en acide nitrique par kilowatt-heure utilisé :

En effet, la chaleur spécifique moléculaire à pression constante de l'azote, de l'oxygène et du bioxyde d'azote est fournie par l'équation :

$$C_p = 6{,}5 + 0{,}0001\, t$$

ce qui donne comme chaleur spécifique moyenne entre 0° et 3000°, 8 calories.

D'autre part, la chaleur de formation d'une molécule-gramme de AzO est égale à 21,600 cal. Pour former 1 molécule AzO il faudra donc fournir :

Chaleur de formation de 1 mol. AzO.	21 600
Chaleur nécessaire pour porter $\frac{100}{3{,}6}$ mol. de gaz de 0° à 3000° $= \frac{100}{3{,}6} \times 8 \times 3000 =$	667 000
	688 600 cal.

L'énergie électrique correspondant à cette quantité de chaleur est de 0,8 kilow.-heure. 1 kilowatt-heure fournirait donc 38 grammes AzO ou 80 grammes $HAzO^3$ [3]. Dans le cas d'un mélange gazeux à 50 % Az^2 et 50 % O^2, le rendement s'élèverait à 100 grammes $HAzO^3$. Mais, en pratique, deux faits abaissent notablement ce rendement : C'est d'abord qu'il faudrait que les gaz traversent l'arc avec la vitesse strictement équivalente à celle nécessaire à l'établissement de l'équilibre, ce qui est bien difficilement réalisable ; en second lieu on ne peut éviter des pertes de chaleur.

Or, en pratique aussi, on a obtenu des rendements au moins égaux à ceux qu'on déduit des calculs de M. Nernst et cela pour des concentrations du même ordre [4] ; d'autre part, on a également obtenu des concentrations plus élevées avec des rendements plus faibles [5]. La conclusion qui s'en déduit c'est que la température de l'arc est supérieure à 3000° ou, ce qui est plus probable, que le dispositif employé par M. Nernst, n'a pas réalisé complètement le but cherché.

IV. — Nombre d'auteurs se sont occupés, surtout au cours de ces dernières années, de la préparation électrochimique de l'acide nitrique [6] et il n'est malheureusement pas facile de déduire de

(1) *Loc. cit.* — (2) *Loc. cit.*

(3) M. Haber (*Thermodynamik technischer Gasreactionen*), **1905**, p. 250, effectue un calcul analogue et indique 93,5 gr. $HAzO^3$ par kilowatt-heure pour une température de l'arc de 3200° et 212 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure pour une température de 4200°.

(4) *Electrochem. Industry,* I, pp. 80, 100, 386.

(5) Brode. — *Loc. cit.*

(6) Cf. entre autres : Mac Dougall et Howles ; *Manch. lit and phil. Soc.*, **1900**, p. 1. — Rayleigh ; *Journ. Chem. Soc.*, LXXI, 181. — Von Lepel ; *Die Bindung des atm. Stickstoffes*, **1903**. — Fichter ; *Zeits. f. ang. Chem.*, **1904**, 1181. — Rossi ; *Gaz. chim. ital.*, XXXV, 89. — Volney ; *Fr. electroch. Soc.*, III, 285. — Rasch ; *Dingler's Polyt. Journ.*, 25, IV, **1903**. — Helbig ; *Chem. Zeit. Rep.*, **1903**, 262 ; voir aussi Guye ; *Rev. gén. des sciences*, 15 janv. **1906**. — Bodenstein ; *Zeits. ang. Chem.*, XIX, 1.

leurs travaux les conditions les plus favorables à cette production, il n'est peut-être pas de questions dont l'étude ait conduit à autant de résultats divergents. Bien plus nombreux encore sont les inventeurs, leurs brevets enrichissent journellement les répertoires des journaux scientifiques. Mais il en est, annoncés souvent à grand fracas, qui ont si complètement déçu les espérances fondées sur eux qu'on n'ose plus guère croire aux résultats auxquels ils prétendaient :

Nous allons cependant examiner rapidement les conclusions émises par les divers auteurs qui ont étudié la question.

M. F. von Lepel a employé le courant continu et prétend avoir obtenu les meilleurs résultats en employant une anode en pointe et une cathode présentant une certaine surface ; il estime que les décharges oscillantes réduisent le rendement ; il attache beaucoup d'importance à la nature de la substance constituant les électrodes. En ajoutant au mélange gazeux diverses vapeurs, on tend plutôt à abaisser le rendement ; il n'y a aucun avantage à employer de l'air ozonisé, tandis que l'oxygène favorise beaucoup la réaction. M. von Lepel a reconnu, d'autre part, que c'est la nature de l'arc même qui présente l'importance la plus grande pour l'oxydation de l'azote ; il préfère des arcs courts et agissant peu de temps sur l'air. La quantité d'acide nitrique obtenue par kilowatt-heure employé est très faible, elle ne paraît pas dépasser une dizaine de grammes. MM. Mac Dougall et Howles ont obtenu 36 grammes, ils ont surtout expérimenté avec des chambres de réaction de forme différente ; leurs expériences montrent aussi que le rendement diminue quand l'intensité du courant dans l'arc augmente. Ils employaient du courant alternatif à 60 périodes et un transformateur qui, suivant le mode de couplage de leur dynamo, permettait d'obtenir 8 000 ou 16 000 volts. Signalons encore que, comme tous les auteurs qui ont étudié ce point, ils ont constaté une élévation considérable de rendement en se servant d'air additionné d'oxygène. Contrairement à ce que l'on admet généralement, MM. Muthmann et Hofer, dont nous avons déjà signalé les travaux, estiment que ce sont les arcs de faible longueur et de grande intensité qui sont les plus avantageux. Cette conclusion doit être due à leur mode expérimental même qui, comme nous l'avons dit, présente de gros inconvénients. Ces auteurs ont étudié aussi quelque peu l'action de l'arc dans l'air comprimé, mais l'augmentation de tension aux électrodes nécessaire pour produire l'arc rend l'isolement électrique excessivement difficile.

M. Helbig est allé cependant plus loin dans cette voie, il a fait jaillir l'arc électrique dans l'air liquide. Le courant employé était celui d'une bobine de Rhumkorff. Un interrupteur Wehnelt était intercalé sur le primaire, la tension aux bornes du secondaire était de 3 000 à 4 000 volts. L'auteur s'est servi aussi de courant alternatif à 42 périodes. Pour une distance des électrodes de 2 millimètres, il se produisait une petite flamme violette et l'air liquide se troublait par suite de la formation de flocons verts d'anhydride azoteux.

Pour éviter les inconvénients qui résultent de la résistance très grande de l'air comprimé, M. Rossi a substitué à l'arc un conducteur de seconde classe analogue à ceux qui fonctionnent dans les lampes de Nernst. Malheureusement ses résultats ne sont guère concluants.

L'étude de l'action de l'arc sur les gaz comprimés présente donc encore un grand intérêt. En effet, si l'on atteignait une pression suffisante pour éliminer à l'état liquide le peroxyde formé par réaction secondaire de l'oxygène sur le bioxyde, les formules précédentes ne s'appliqueraient plus, le système devenant hétérogène ; on pourrait opérer en vase clos sans atteindre la concentration d'équilibre et, par conséquent, sans craindre de réduire le rendement de l'énergie employée. M. Rasch a aussi conseillé l'emploi des conducteurs de seconde classe pour éviter les effets secondaires de réduction, mais il ne semble pas que l'avenir de la fabrication électrochimique de l'acide nitrique s'oriente de ce côté.

Quant à ces effets secondaires eux-mêmes, ils sont bien démontrés par les expériences de M. Volney ; en faisant passer l'arc électrique dans du bioxyde pur on obtient un mélange de peroxyde et d'azote, évidemment d'après les réactions.



$$2\,AzO = Az^2 + O^2$$



$$2\,AzO + O^2 = Az^2O^4$$

M. Brode a comparé les résultats que fournissent des arcs jaillissant entre des électrodes constituées par des conducteurs de seconde classe, par du platine et par de l'iridium. Il montre que le rendement en acide nitrique augmente quand l'intensité du courant dans l'arc diminue, quand la distance des électrodes augmente et surtout si l'on refroidit les zones supérieures de l'arc, soit au moyen d'un creuset de Rose ou de platine, soit au moyen d'un tube de silice refroidi par un courant d'eau. Dans ce dernier cas, toutes choses égales d'ailleurs, on obtient une concentration de 4,6 vol. AzO $^0/_0$ d'air sans refroidissement et 6,2 vol. AzO $^0/_0$ d'air avec refroidissement. Ce résultat confirme bien ce que nous avons dit à propos des considérations de dynamique chimique de MM. Muthmann et Hofer sur l'arc électrique. L'influence de la substance constituant les électrodes est faible, quant à celle de la présence de vapeur d'eau dans les gaz, les expériences ont été trop irrégulières pour permettre de conclure qu'elle existe réellement.

D'après M. Scheuer, le rendement en acide nitrique augmente lorsque, la distance des électrodes et la quantité d'énergie fournie à l'arc étant constantes, on augmente la vitesse de passage de l'air à travers la chambre à réaction. Quant à la distance des électrodes, elle paraît dépendre du courant employé, mais ni les arcs très grands ni les arcs très petits ne sont avantageux. La forme même de la chambre de réaction a beaucoup préoccupé l'auteur, il a étudié nombre de modes d'admission et d'abduction de l'air, à ce qu'il nous semble sans grand résultat, en tous cas, l'air doit toujours être envoyé de bas en haut et non de haut en bas, ce qui déplacerait l'arc et lui enlèverait toute stabilité. La substance constituant les électrodes est d'influence nulle. L'humidité de l'air agit favorablement, dans ce cas, il se produit aussi de l'ammoniaque. La façon dont jaillit l'arc entre des électrodes de formes diverses ou mobiles l'une par rapport à l'autre a fait l'objet de nombreux essais ; c'est avec un dispositif analogue à ceux que décrivent les brevets Pauling et dont nous reparlerons, que M. Scheuer a obtenu le rendement le plus élevé : environ 20 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure. Il opérait alors avec un transformateur permettant d'obtenir 3 000 volts, de 2,6 kilowatts de capacité à la charge maximum de 27,4 amp. et 95 volts au primaire, le courant primaire était à 100 fréquences. Une autre série d'expériences avec une bobine Rhumkorff a donné des rendements encore plus faibles. Ce fait est assez caractéristique pour les travaux de laboratoire, à part M. Rayleigh qui opérait, il est vrai, en présence d'un excès d'oxygène et qui a obtenu 49 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure ; les rendements indiqués par tous les savants sont infiniment plus faibles que ceux qu'ont donnés les essais industriels. Cela n'est pas fait, en dehors des divergences qu'ils présentent entre eux, pour qu'ils inspirent une très grande confiance.

V. — C'est surtout le mode de jaillissement de l'arc dans l'air qui a préoccupé les inventeurs et l'on ne manque pas, actuellement, de dispositifs variés pour amener l'air traversant les chambres à réaction au contact le plus intime possible de l'arc.

Si cette multiplicité est une preuve de l'importance qu'on attache actuellement à la fabrication électrochimique de l'acide nitrique, elle est loin d'être un indice de succès.

L'intérêt des brevets de Mme Lefebre (1) et de Prim (2) est plutôt historique ; il en est un peu de même de celui de MM. Mac Dougall et Howles (3) qui font simplement jaillir un arc électrique dans un petit récipient. On monte électriquement en dérivation une série d'arcs et l'on branche tous les récipients sur deux conduites, l'une servant à amener l'air, l'autre à amener les gaz chargés de vapeurs nitreuses.

MM. Naville et Guye (4) ont obtenu un brevet dans lequel ils revendiquent l'emploi d'une chambre de réaction à peu près totalement occupée par l'arc, de façon que le gaz passe dans son voisinage immédiat ; ce résultat est obtenu soit en plaçant les électrodes dans un rétrécissement du circuit gazeux, soit en aspirant le courant d'air à travers des électrodes tubulaires. Brode (5) considère, avec raison, que le principe posé par ces auteurs consistant à réduire la capacité de la chambre à réaction, constitue le premier progrès important réalisé dans l'étude des méthodes préconisées pour produire les oxydes d'azote.

MM. Le Royer et Bonna (6), par un dispositif électromagnétique simple, font mouvoir, dans leur chambre à réaction, l'arc électrique entre une électrode verticale et une spirale métallique, l'arc se meut ainsi normalement à la direction du courant gazeux. Ce brevet est tombé dans le domaine public.

Par divers dispositifs mécaniques, M. Pauling (7) donne à l'arc l'aspect d'une nappe incandescente qu'il fait traverser par le courant gazeux. C'est ce que l'on pourrait appeler un brevet d'apparence puisqu'on sait que, dans les conditions où se place l'inventeur, on ne peut faire jaillir simultanément plusieurs arcs et que le résultat qu'il obtient n'est dû qu'au déplacement rapide d'un seul arc, déplacement créant l'illusion rétinienne d'une surface. En opposant, par exemple, à une électrode linéaire une spirale métallique dessinée sur un tambour tournant sur son axe, on obtient une nappe incandescente à travers laquelle une buse, longitudinale aussi, fait passer l'air. D'une façon tout analogue, on obtient l'apparence d'un cône enflammé en employant une électrode en pointe et l'autre formant plateau.

Les brevets de M. J. Schlutins (8) semblent être la copie exacte de ceux de M. Pauling.

Sans insister sur quelques autres procédés (9) qui témoignent de plus d'imagination que d'idée

---

(1) *Eng. pat.*, 1045 (**1859**).
(2) D. R. P, 20722.
(3) *Eng. pat.*, 4643 (**1899**).
(4) D. R. P. 88320 (**1895**).
(5) *Loc. cit.*
(6) D. R. P. 93592.
(7) Brevet français 323760. *Amer. pat.*, 739920.
(8) *Eng. pat.*, 2199 (**1903**).
(9) Brevet français 325244.— Brandt; *Rev. gén. ch.*, **1903**, p. 521. Brevet russe 4971 (**1901**). Brevets américains 773407 et 777987, 777988, 777989.

pratique, nous allons maintenant passer en revue les trois méthodes qui ont été industriellement mises en pratique et sur lesquelles il a été publié quelques renseignements.

Le procédé de l'Atmospheric Products C° (1) repose sur l'emploi d'arcs éclatant entre deux électrodes très rapprochées et étirés ensuite jusqu'à rupture. MM. Kowalski et Mosciki (2) utilisent du courant à très hautes fréquences. Enfin, MM. Birkeland et Eyde (3),en faisant jaillir l'arc dans un champ magnétique et l'étalent en un disque dont le rayon peut atteindre 1,80 m.

C'est à grand fracas que plusieurs journaux scientifiques américains ont annoncé cette nouvelle conquête de l'air que devait être le procédé de fabrication de l'acide nitrique de l'Atmospheric Products C° et de MM. Bradley et Lovejoy. Il semble, aujourd'hui, que M. Haber (4) avait vu juste, la méthode est, actuellement, abandonnée ; il est cependant intéressant d'en indiquer les caractéristiques.

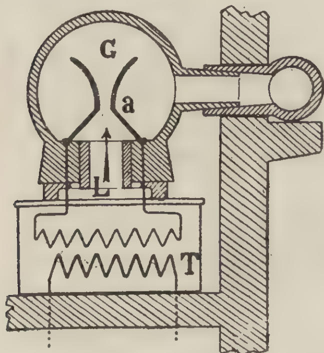


Fig. 1.

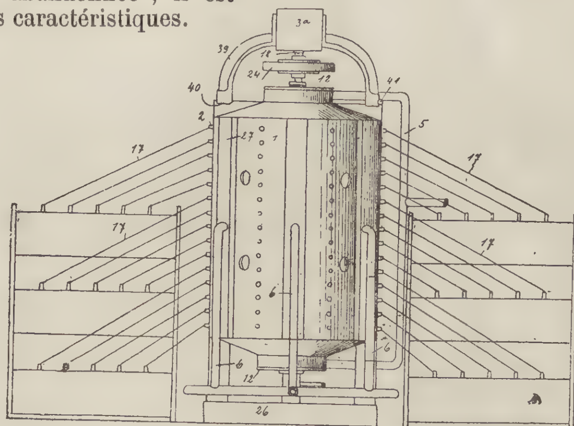


Fig. 2.

Le dispositif initial repose sur l'emploi d'électrodes analogues à certains parafoudres (*fig.* 1), l'arc jaillit à la base des électrodes, s'allonge en en suivant les branches, se rompt sous l'action du courant d'air qu'il crée et recommence continuellement le même cycle. Pour atteindre le même but, c'est-à-dire l'obtention d'un arc intermittent dont la longueur atteigne le maximum compatible avec la tension aux bornes des électrodes et dont l'intensité devienne aussi faible que possible, les inventeurs ont imaginé le dispositif suivant : dont les détails sont donnés dans lesfigures 2, 3 et 4.

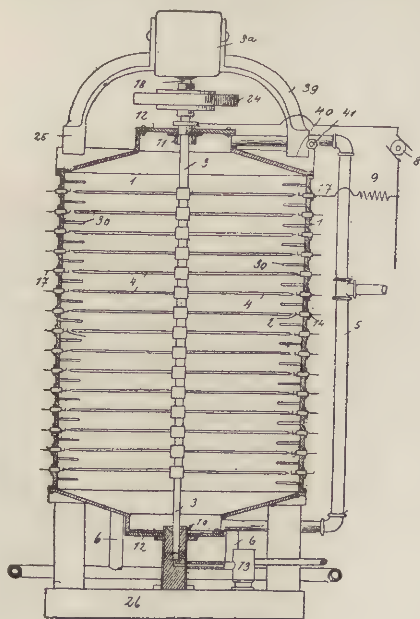


Fig. 3.

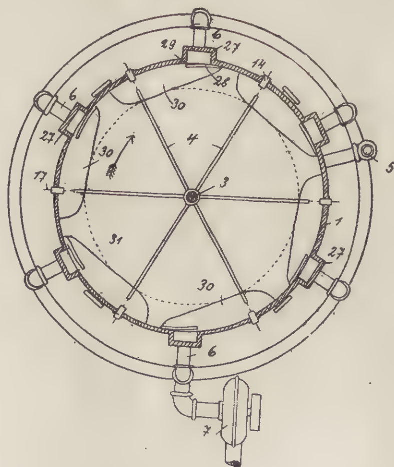


Fig. 4.

(1) Brevet américain 709687. — (2) Brevet français 324325. — (3) Brevet américain 772862 et 775123.
(4) *Zeits. f. Elek.*, IX, 379.

Un tambour circulaire creux de 1,50 m. de haut et de 1,20 m. de diamètre est percé suivant six génératrices distantes de 60°, de six séries de vingt-trois ouvertures par chacune desquelles passe un conducteur de cuivre terminé par un fil de platine mince. Tous ces conducteurs sont réunis à la borne positive de la dynamo génératrice. Suivant l'axe du tambour est un arbre rotatif vertical portant, écartées de 60°, vingt-trois rangées de six bras horizontaux terminés également par des fils minces de platine. Chacune des vingt-trois séries de six bras horizontaux est décalée de 2°,5 sur la série immédiatement inférieure ; ce second système d'électrodes est relié au pôle négatif de la dynamo. Si l'on ferme maintenant le circuit sur l'appareil et qu'on imprime un mouvement de rotation à l'arbre, il naîtra un arc chaque fois qu'une électrode mobile se rapprochera suffisamment d'une électrode fixe ; le mouvement de rotation étant continu, l'arc est étiré dès que l'électrode mobile s'éloigne, puis il finit par se rompre. Tel qu'il est indiqué, ce système doit donc conduire à l'allumage simultané de six arcs horizontaux en parallèle ; cette formation ne peut être réalisée qu'en intercalant sur le circuit de chacun des arcs, une bobine de self-induction à fil fin. Ce dispositif présente, en outre, l'avantage de régulariser l'intensité du courant, empêchant surtout qu'elle devienne trop considérable lorsque la distance des électrodes est minima. La dynamo employée pouvait fournir 15 000 volts, mais marchait à 10 000 volts en fournissant 1 ampère. La vitesse de rotation des électrodes mobiles était de 500 tours par minute ; il devait donc se former $6 \times 6 \times 23 \times 500 = 414\,000$ arcs par minute ; d'autre part, les arcs devaient s'allumer pour une distance des électrodes de 3 millimètres et s'éteindre pour 150 millimètres, chaque arc devait donc durer $\frac{1}{200}$ de seconde et l'intensité par arc ne devait pas dépasser 0,003 amp. Dans ces conditions, on obtenait 1 kilogramme $HAzO^3$ pour 15,4 HP-heure, soit 50 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure ; il a pourtant été indiqué jusqu'à 80 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure. Pour éviter toute attaque due à la formation d'acide nitrique dans la chambre à réaction de cet appareillage, l'air est séché sur du chlorure de calcium avant d'arriver aux électrodes. Pour un débit horaire de 11 mètres cubes, l'air se chargeait, dans les conditions énoncées ci-dessus, de 2,5-3,0 vol. °/₀ de bioxyde d'azote. On remarquera que le courant employé est continu, les essais effectués avec le courant alternatif ont donné de mauvais résultats, ce qui peut bien être dû à des conditions différentes d'allumage et de stabilité de l'arc.

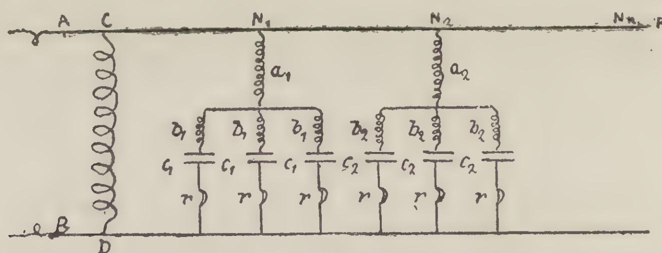


Fig. 5.

L'invention de MM. Kowalski et Moscicki, étudiée par le Comité d'initiative pour la production de produits azotés, à Fribourg, réside tout entière dans le schéma électrique du procédé (*fig.* 5). Les arcs sont montés par groupes de trois en parallèle sur deux conducteurs principaux reliés aux bornes d'un transformateur à haute tension alimenté par une dynamo de fréquence ordinaire. Un groupe de trois arcs comporte une bobine de self-induction *a* sur laquelle sont montées en série et parallèlement les unes aux autres, trois bobines de self *b*. Enfin, en série sur chaque bobine *b* un condensateur *c* constitué par un tube de verre mince argenté sur ses deux faces et un arc *d*. En outre, les conducteurs principaux sont reliés directement entre eux par une forte bobine de self CD. Les bobines *b* sont calculées de façon que, déjà au moment de la décharge, celle-ci soit oscillante. La différence de potentiel étant arrivée à une valeur extrême, l'arc se produit et les condensateurs se déchargent. Du fait qu'il y a plusieurs condensateurs et self-inductions en parallèle, le phénomène se complique : les condensateurs agissent soit les uns sur les autres, soit sur le transformateur. C'est à empêcher cette dernière réaction que sert la bobine *a* ; sa résistance est très grande pour les courants oscillatoires à haute fréquence provoqués par la charge et la décharge des condensateurs et très faible pour ceux à périodicité faible venant du transformateur. Tout le système produit un décalage en avant qu'on compense au moyen de la bobine CD. Un transformateur de Brown et Boveri, à Baden, dont le rendement atteint 97 °/₀, fournit du courant à 50 000 volts, la fréquence, dans les arcs, atteint 6 000-10 000, l'intensité, 0,03 amp. Dans ces conditions, on obtiendrait 52 à 55 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure.

Nous n'avons que peu d'indications sur la chambre à réaction même, les électrodes en alumi-

nium doivent être disposées radialement dans une tour en grès. Les arcs seraient d'assez grandes dimensions.

Il est probable que l'échec que paraît avoir, lui aussi, subi le procédé du « Comité d'initiative » provient du coût considérable que doit représenter le montage électrique ; outre le prix même de toutes ces bobines de self-induction, il y a lieu de tenir compte de la difficulté d'isolement des appareils.

Enfin, MM. Birkeland et Eyde et les Sociétés créées pour l'exploitation de leur méthode se sont aussi décidés à laisser publier des données un peu complètes sur leurs méthodes (¹) que l'on ne connaissait que par leurs brevets. Contrairement à tout ce qui a été fait jusqu'ici, ils développent une quantité considérable d'énergie entre deux électrodes et absorbent jusqu'à 500 kilowatts dans une seule chambre à réaction.

En 1861, Plücker avait montré qu'on peut donner à la décharge électrique l'apparence d'un disque en la faisant éclater entre deux électrodes placées entre les pôles d'un électroaimant. C'est ce dispositif que MM. Birkeland et Eyde ont adapté à la fabrication électrochimique de l'acide nitrique. Il s'agit, en somme, d'une forme spéciale du chalumeau électrique. Les lignes de force du champ magnétique agissent, en quelque sorte, pour souffler les arcs électriques au fur et à mesure qu'ils se forment. Mais au lieu qu'on obtienne une flamme unique, courte et très chaude, on obtient une succession rapide d'arcs semi-circulaires qui présentent l'aspect d'un disque en ignition (*fig.* 6 et 7).

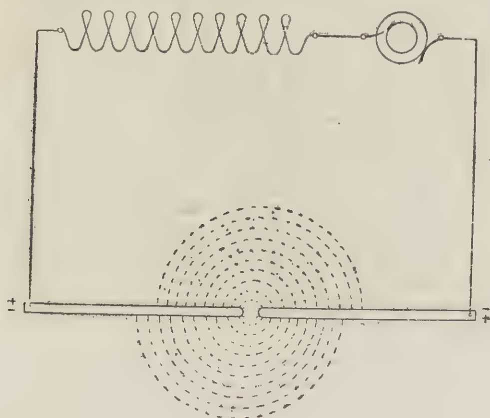


Fig. 6.

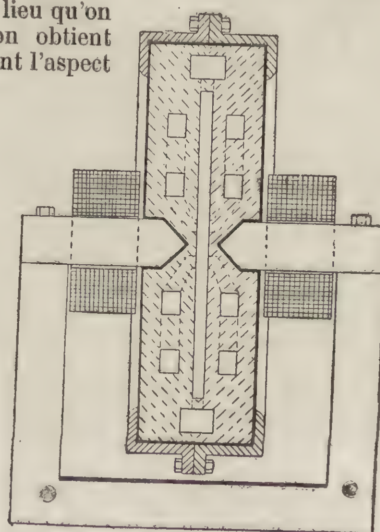


Fig. 7.

Le courant employé est du courant alternatif ; les électrodes, longues tiges de cuivre creuses et dans lesquelles circule de l'eau destinée à les refroidir, sont logées, horizontalement et à angle droit avec les terminales de l'électroaimant, dans une chambre qui a la forme d'un prisme rectangulaire très aplati, de façon que la partie la plus considérable possible de son volume soit remplie par le disque incandescent. La distance entre les deux électrodes est si faible que si l'on supprimait l'électro, il se produirait un court circuit. Les parois de la chambre de réaction sont en terre réfractaire ; dans celles-ci, sont ménagés des canaux où les gaz circulent avant de pénétrer dans la zone de réaction, de façon à utiliser les chaleurs perdues. Avec les fours actuellement employés, absorbant 500 kilowatts sous 5 000 volts, le diamètre du disque en ignition atteindrait 2 mètres. Une usine, pour laquelle la force disponible mais non encore totalement utilisée est de 20 000 HP., fonctionne à Notodden, en Norvège, le rendement obtenu serait de 60-70 grammes $HAzO^3$ par kilowatt-heure et le prix de la force ne dépasserait pas 12 marks par HP-an.

MM. Lavejoy et Bradley attribuaient une influence spéciale et une action plus considérable au point de vue de l'oxydation de l'azote à l'arc étiré, au moment où il se rompt ; M. Kowalsky trouvait, dans l'*ionisation* des gaz, une explication à l'influence favorable d'un nombre très élevé de périodes ; on a attribué enfin à l'arc électromagnétique de MM. Birkeland et Eyde des propriétés spéciales. Il est probable que les rendements élevés obtenus dans ces trois cas sont dus uniquement à une répartition avantageuse de l'énergie calorifique de l'arc dans la masse gazeuse et nous ne pensons pas qu'il faille voir dans l'oxydation électrochimique de l'azote autre chose qu'une réaction purement thermique.

(1) *Die chem. Industrie*, **1905**, p. 705.

La rentabilité d'une fabrique électrochimique d'acide nitrique ne repose nullement sur le rendement seul. La matière première ne coûte rien, la force est, en général, à prix assez bas — le chiffre de 11 marks par HP-an que nous venons d'indiquer en est une preuve. — Mais il faut tenir compte de l'intérêt du capital installé, de l'amortissement des installations, de l'usure des appareils et de la main-d'œuvre. Et il semble bien que ce soient précisément ces derniers facteurs qui aient causé l'échec des procédés de l'Atmospheric Products C° et du Comité d'initiative.

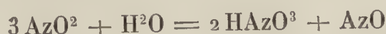
VI.— Les produits nitrés formés par l'action de l'arc électrique sur l'air sont constitués, comme nous l'avons vu, par un mélange de peroxyde d'azote et de bioxyde non complètement oxydé.

Le dosage exact de ces produits, très simple en théorie, est rendu, en pratique, parfois difficile par leur degré de dilution qui rend leur absorption difficile.

L'acide sulfurique concentré absorbe le peroxyde d'azote, l'anhydride azoteux et le bioxyde en présence d'un excès d'oxygène. Agité avec du mercure, l'acide sulfurique nitreux dégage la totalité de l'azote qu'il renferme sous forme de bioxyde. L'opération se fait très simplement avec le nitromètre de Lunge. Dans l'acide sulfurique nitreux, on peut encore doser par le permanganate la proportion des produits non peroxydés.

Les lessives alcalines absorbent le peroxyde en donnant un mélange équimoléculaire de nitrate et de nitrite et l'anhydride azoteux en donnant du nitrite : elles n'absorbent pas le bioxyde. On titre l'azote total absorbé par un dosage acidimétrique et le nitrite au permanganate. Mais l'air en excès peut facilement oxyder le nitrite.

Avec l'eau, la réaction est la suivante :



$$3\,AzO^2 + H^2O = 2\,HAzO^3 + AzO$$

Ce bioxyde formé, réoxydé par l'air, fournit de nouveau les 2/3 de son azote à l'état d'acide nitrique, de telle sorte que l'absorption totale nécessite une série de chambres successives d'absorption et de réoxydation.

De plus, par absorption seule à l'eau, il n'est pas possible d'obtenir l'acide concentré qui, seul, est intéressant pour l'industrie. On sait, en effet, qu'en faisant passer un courant d'air dans de l'acide concentré, on abaisse son titre à 66 %, c'est donc là la limite de concentration qu'on peut atteindre par absorption des gaz ayant traversé l'arc. Encore la limite pratique est-elle bien moins élevée. MM. Birkeland et Eyde ne dépassent pas 50 %. C'est là une difficulté technique considérable ; on sait que la concentration de l'acide nitrique dilué ne peut se faire par simple distillation fractionnée. Les acides concentrés industriels ne sont obtenus qu'en faisant agir l'acide sulfurique monohydraté sur le nitrate de sodium sec.

Aussi n'est-ce pas encore la fabrication directe de l'acide à laquelle on travaille actuellement. Malgré les inconvénients qu'il peut présenter par son hygroscopicité, c'est du nitrate de chaux que l'on prépare pour le livrer à l'agriculture comme succédané du salpêtre du Chili. Il présente, sur ce produit, l'avantage que sa base est assimilable par les végétaux au lieu qu'on a pu constater, qu'employé d'une façon intensive, le nitrate de soude — comme tous les sels de soude — nuisait à la végétation. Enfin, on prétend préparer [1] un nitrate basique peu hygroscopique.

Mais l'absorption directe par la chaux présenterait un grave défaut ; on obtiendrait, non du nitrate mais un mélange de nitrate et de nitrite. MM. Birkeland et Eyde ont très élégamment tourné cette difficulté. Les gaz sortant des fours à une température très élevée sont tout d'abord employés à chauffer des chaudières dont la vapeur servira à la concentration des lessives de nitrate. Une fois suffisamment refroidis, ils passent dans des tours d'oxydation, cylindres de granit remplis de morceaux de quartz où le bioxyde se peroxyde aussi complètement que possible ; de là, ils traversent des tours d'absorption à eau, puis à lait de chaux ; enfin, ils passent dans des chambres renfermant de la chaux en morceaux.

On obtient donc ainsi de l'acide nitrique à 55 %, une lessive de nitrite et de nitrate de chaux et de la chaux avec un peu de nitrite provenant des dernières chambres. Avec cette chaux, on prépare du lait pour les tours. La lessive de nitrate et de nitrite est traitée par l'acide dilué et les gaz nitrés qui se dégagent sont dirigés directement dans les premières tours. Enfin, l'acide restant lui-même est saturé par du carbonate de chaux, les solutions de nitrate sont évaporées et le nitrate fondu est livré en fûts de tôle.

Comme on peut s'en rendre compte par ce bref résumé, la question de la préparation électrochimique de l'acide nitrique ne peut encore être considérée comme résolue, bien que les progrès effectués dans cette voie, depuis quelques années, soient considérables.

---

(1) *Die chem. Industrie*, **1905**, p. 706.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

La maison *Kalle et C° à Biebrich-sur-Rhin,* offre à sa clientèle trois nouveaux colorants pour laine : le *Violet pour laine SL* et les *Bleus Marines à l'acide BL et 3BL.* Ces trois nouveaux produits sont des colorants acides qui s'emploient en bain bouillant additionné de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique ou 10 % de bisulfate de soude. Ils sont très facilement solubles, unissent bien et sont doués d'une bonne solidité à la lumière, ils résistent également bien au foulon et à la lessive de ménage ; les effets de coton blancs et colorés restent intacts.

Les fabricants recommandent ces colorants par suite de leurs propriétés, spécialement pour la teinture de la laine en pièce, et de la laine filée ou en bourre.

Nous lisons dans la *Färber-Zeitung* du Dr A. Lehne (**1906**, p. 85, *Thioindigorot B,* par Dr R. Wirther) que la même maison a introduit dans le commerce sous le nom de *Rouge de Thioindigo B* une nouvelle matière colorante qui, à cause de sa constitution et de ses propriétés, présente un intérêt tout particulier. Cette couleur ne serait autre, au point de vue de sa constitution chimique, que de l'indigo dans lequel le groupe « imide » serait remplacé par du soufre.

C'est le premier colorant appartenant au groupe de l'indigo et pouvant être employé comme lui. La ressemblance des deux colorants n'est cependant pas complète. Ils sont, il est vrai, insolubles dans les dissolvants usuels, solubles dans l'acide sulfurique concentré et sublimables, mais la magnifique fluorescence rouge jaune des solutions dans le chloroforme, le sulfure de carbone, le toluène, etc. est caractéristique du Rouge de Thioindigo B.

L'emploi de ce nouveau colorant est basé sur la propriété dont il est doué, de former une combinaison « leuco », qui possède une affinité suffisante pour les fibres textiles. Lorsqu'on traite le Rouge de Thioindigo B par des agents de réduction tels que l'hydrosulfite, le sulfate de fer, ou le sulfure de sodium, il passe en solution avec une couleur jaune. Cette « leuco », que l'on peut sans doute désigner sous le nom de *Blanc de Thioindigo*, est fixée par la laine, la soie ou le coton, puis lorsque les fibres textiles ainsi traitées viennent à être soumises à l'action oxydante de l'air, la « leuco » qu'elles ont fixée se transforme de nouveau en rouge. Le mode d'emploi est donc basé sur le même principe que celui de l'indigo, mais dans la pratique l'emploi de ce nouveau colorant présente certains avantages ; le *Rouge de Thioindigo B* se laisserait plus facilement et plus rapidement réduire et les teintures seraient plus égales. La conduite de la cuve serait donc plus facile avec le *Rouge de Thioindigo* qu'avec l'indigo même. Un autre avantage consiste dans le fait que le *Rouge de Thioindigo* se comporte en teinture comme un colorant au soufre et qu'on peut l'employer, par conséquent, en bain de sulfure de sodium. Il se prête également bien à l'impression, mais nous n'avons pas l'intention d'aborder ce chapitre dans cette Revue.

Les teintures obtenues sont très solides à la lumière et au chlore, elles résistent bien aux agents atmosphériques.

Pour la teinture du coton on emploie le *Rouge de Thioindigo B* dans la cuve (à l'hydrosulfite, au vitriol ou au zinc en poudre, etc.) ou comme matière colorante au soufre. On obtient très facilement des teintures égales du Rose le plus tendre au Rouge le plus foncé. Elles sont d'une grande solidité au lavage, au savonnage, aux acides à froid et à l'ébullition, elles possèdent en outre les résistances à l'action de la lumière et des agents oxydants dont il a été question dans les propriétés générales.

Le *Rouge de Thioindigo* peut être mélangé dans la cuve à l'indigo et aux colorants que l'on emploie à la cuve, mais il paraît cependant préférable de travailler en cuves séparées. On obtient des nuances d'une grande solidité en combinant le *Rouge de Thioindigo B* avec les colorants au soufre et aussi avec la Primuline.

On teindra la laine de préférence dans la cuve à l'hydrosulfite ou à fermentation ; les combinaisons du Rouge de Thioindigo B avec l'Indigo, soit en cuves séparées, soit en une seule et même cuve, permettent de rougir à volonté les teintures à l'Indigo. La résistance au frottement est d'autant meilleure que la proportion de rouge de Thioindigo est plus forte.

En teignant sur fond de Rouge de Thioindigo et d'Indigo avec du Jaune de Salicine A, D ou du Jaune de chrome S après avoir mordancé au chrome, on produit des tons Bruns et Olives d'une solidité inconnue jusqu'à présent.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1905**, p. 881.

La soie naturelle et artificielle peuvent être teintes dans la cuve à l'hydrosulfite ; la soie chargée à l'étain peut aussi être employée.

Enfin le *Rouge de Thioindigo B* peut être utilisé pour la teinture des tissus mélangés. La teinture de la Gloria (laine et soie) entre en premier lieu en considération. En effet, par suite de la solidité de cette teinture à la lumière et aux intempéries, l'emploi du Rouge de Thioindigo pour la teinture en rose ou en rouge est indiqué, spécialement pour les parasols ; il n'était pas possible jusqu'à présent de produire avec d'autres couleurs de semblables tons doués d'une solidité suffisante.

Parmi les nouvelles couleurs introduites dans le commerce par la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* les *Bleus Anthracènes acides 2G et 2R* sont des colorants pour laine qui donnent des bleus très vifs ; leur importance particulière résulte de ce que, en les combinant avec les autres colorants bleus chromatables, on peut obtenir les nuances les plus variées de bleu, vert, etc. Ils conviennent spécialement pour la teinture sur mordant de chrome et se distinguent par leur excellente solidité au foulon et au décatissage, ainsi que par leur très bonne solidité à la lumière.

Le *Bleu Anthracène au chrome FD* peut être teint soit sur mordant de chrome, soit en un seul bain.

D'après le premier procédé on obtient des tons particulièrement vifs ; ce colorant possède les mêmes propriétés que les marques de Bleu anthracène au chrome BB et G, tout en les dépassant encore comme vivacité.

Ces colorants conviennent extrêmement bien, d'après les fabricants, tant pour la teinture de la laine en bourre, en flottes et en pièces que pour la teinture des rubans de laine peignée et autres matières dans des appareils mécaniques.

Voici le mode de teinture indiqué dans le carnet d'échantillons que nous avons reçu.

On mordance la marchandise suivant l'intensité de la nuance avec :

Bichromate de potasse	2 à 4 %
Tartre	1 1/2 à 3 %

pendant 1 heure et demie au bouillon, on rince, on teint sur un nouveau bain avec une addition de 1 à 2 % d'acide acétique.

On entre la marchandise à 40°-50°, on chauffe une demi à trois quarts d'heure au bouillon qu'on maintient pendant 1 heure et demie ; pour épuiser les bains, on ajoute au besoin un peu d'acide acétique.

Si l'on veut teindre avec le Bleu Anthracène au chrome FD en un seul bain, on garnit le bain avec :

Sulfate de soude cristallisé.	10 %
Acide acétique	1 à 2 % et le colorant.

On entre la marchandise à 40-50°, on monte en une demi-heure au bouillon qu'on maintient pendant une demi-heure, puis on ajoute peu à peu pour épuiser le bain :

Bisulfate de soude.	3 à 8 %
Acide sulfurique	1 à 3 »

Ensuite on laisse légèrement refroidir, on ajoute la quantité nécessaire de bichromate de potasse (environ la moitié de la quantité de colorant employée) et on fait encore bouillir pendant une demi-heure à trois quarts d'heure.

Signalons encore de la même maison trois nouvelles marques de noir, les *Noirs Naphtylamines ESN, ES 3B, ES 5B.*

La marque ESN fournit un noir foncé à reflet bleuté, tandis que les deux autres marques donnent des noirs bleuâtres.

Ces nouveaux produits sont recommandés pour la teinture des tissus de confection pour dames et pour hommes. Ils conviennent aussi très bien pour la teinture de la laine filée ainsi que pour celle de la laine carbonisée, non acidulée et pour la chapellerie. On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et de 10-15 % de bisulfate de soude ou de 20 % de sulfate de soude et 4-5 % d'acide sulfurique ; on entre à 60-70°, on chauffe au bouillon en 20 minutes environ et on maintient cette température pendant une heure. Pour épuiser complètement le bain on ajoute ensuite, s'il y a lieu, un peu de bisulfate ou d'acide sulfurique et on fait bouillir pendant 20-30 minutes.

Pour les tissus difficiles à pénétrer, les fabricants recommandent d'entrer à 40-50° et de chauffer lentement au bouillon ; il convient aussi d'augmenter légèrement la quantité de sulfate de soude. Pour les tissus carbonisés et non neutralisés on commence par teindre avec addition de sulfate de soude seulement et on ajoute plus tard, s'il y a lieu, un peu de bisulfate de soude ou d'acide sulfurique.

Les *Teintes solides au foulon, sur laine en bourre*, font l'objet d'une carte d'échantillons présentée à sa clientèle par la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes*. La plupart des

échantillons renfermés dans ce carnet ont été teints par le procédé en un seul bain qui est en général le plus avantageux pour les couleurs Anthracène de cette maison et qui est déjà très appliqué en pratique. Mais il va sans dire que l'on peut teindre aussi sur mordant de chrome si on le préfère pour des raisons particulières. Les fabricants attirent particulièrement l'attention des intéressés sur leurs colorants noirs chromatables, solides au foulon; les Noirs Anthracène au chrome très employés pour la teinture de la laine en bourre sont spécialement recommandés pour les draps militaires, ils sont solides, unissent bien et ont la propriété de permettre à la laine teinte de se laisser très bien filer.

Enfin cette maison vient encore de publier un ouvrage qui lui fait le plus grand honneur et qui sera certainement d'une grande utilité pour les teinturiers et les imprimeurs auxquels il s'adresse; nous voulons parler du livre intitulé *La teinture de la laine et l'impression sur laine avec les colorants de la maison ci-dessus nommée.*

Les ouvrages sur les Couleurs Diamines et sur la teinture du coton, publiés à partir de 1896 et complétés par des suppléments renfermaient toutes les indications désirables pour l'application sur coton des colorants de la maison. Aujourd'hui la Manufacture Lyonnaise présente à sa clientèle dans l'ouvrage en question une description de ses colorants pour laine, en se basant sur les principes consacrés par la pratique.

La première partie contient la description des colorants pour laine divisés en colorants acides, couleurs au chrome, couleurs diamines, Eosines et colorants basiques. On trouve pour chaque colorant les indications nécessaires concernant le degré de solidité à la lumière, aux alcalis, au soufre, au carbonisage, au décatissage, au foulon ainsi que sur leur façon de se comporter dans la teinture de la laine avec effets de coton et de soie.

La seconde partie ou partie spéciale, fournit la description détaillée de la teinture de la laine en bourre, de la laine renaissance, des rubans de laine peignée, de la laine filée et de la laine en pièces, ainsi que de la teinture des chapeaux. Cette partie renferme encore tous les renseignements concernant l'impression des tissus de laine, de la laine peignée et de la laine filée, ainsi que l'impression par enlevage.

Enfin nous trouvons dans un appendice intitulé « L'eau et les ingrédients chimiques usuels » des renseignements très utiles sur les propriétés des principaux produits chimiques que le teinturier et l'imprimeur ont à manier. Les poids et mesures, ainsi que des échelles aréométriques et thermométriques, terminent cette belle publication qui ne renferme pas moins de 400 pages et dont l'édition est des plus soignées.

Pour être complets nous devons ajouter à cette trop courte nomenclature du contenu de ce livre, que l'on y trouve, comme dans les ouvrages précédents de la *Manufacture Lyonnaise*, un grand nombre d'échantillons teints qui illustrent d'une manière très utile pour les spécialistes en les complétant pour ainsi dire, les indications concernant les procédés de teinture.

L'*Erioglaucine supra* et le *Bleu Erio N* des *Fabriques de Couleurs d'aniline et d'Extraits ci-devant Jean Rod, Geigy, à Bâle*, sont des couleurs acides pour la teinture de la laine.

On les emploie en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 5 % d'acide sulfurique ou en présence de bisulfate de soude.

Les fabricants recommandent ces deux colorants pour la teinture en pièces et en écheveaux. Elles sont d'une très bonne solubilité et les teintures présentent la solidité suffisante envers la poussière et la boue; leur résistance au frottement, à l'eau et au soufre est excellente.

L'*Erioglaucine supra* est d'un fort rendement et d'une nuance pure.

Le *Bleu Erio N* est recommandé pour les nuances bleu marine bon marché; sa solidité à la lumière est indiquée comme bonne.

Le *Vert Erio Extra* de la même maison est un colorant pour laine à l'acide qui se dissout et égalise très bien; les teintures obtenues avec ce produit sont très solides au frottement ainsi qu'aux alcalis.

Le *Vert Erio* se fixant aussi sur mordant de chrome peut être employé en teinture grand teint pour nuancer les couleurs sur mordants.

On teint par la méthode habituelle en bain additionné de 10 % de sulfate de soude, 5 % d'acide sulfurique ou bien de 10 % de bisulfate de soude.

Les teintures à 2, 3 et 4 % de la carte d'échantillons présentée par la maison Geigy sont fort brillantes et bien nourries.

Sous le nom de *Jaune d'Alizarine 5G en poudre*, les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* ont lancé un nouveau colorant pour mordant qui se fixe sur mordant de chrome et complète, par sa nuance verdâtre, le groupe des Jaunes d'alizarine. Les teintures résistent bien au savonnage, au lavage, ainsi qu'à la lumière et au chrome.

L'*Ecarlate Dianile solide 8BS* de la même maison tire directement sur coton et fournit un rouge brillant avec reflet bleuté, caractérisé par une solidité supérieure aux acides, même minéraux. La solidité à la lumière est également très bonne, et celle au chlore relativement bonne.

Ce colorant étant très soluble est recommandé par les fabricants comme devant trouver son

application dans tous les départements de la teinture du coton et principalement dans la teinture sur appareils. Il est aussi approprié à la teinture de la mi laine et de la mi-soie ; le coton se teint sensiblement plus foncé que les autres fibres. Les fabricants recommandent encore ce produit pour l'obtention des nuances roses et écarlates très brillantes, spécialement dans les cas où la solidité à la transpiration et aux acides est exigée, et plus spécialement pour la teinture en rouge des futaines.

On teint en bain additionné de sel de soude et de sel marin.

Le *Ponceau de Rhodamine G et G extra breveté* est un colorant basique de nuance rouge écarlate, caractérisé par une bonne solidité au lavage. Il peut être employé seul ou en mélange avec d'autres marques plus bleuâtres de rhodamines pour la production de nuances allant du rouge bleu au rouge écarlate, solides au lavage et possédant la vivacité des rhodamines.

Les fabricants recommandent le *Ponceau* en question comme colorant basique dans la teinture du coton pour l'obtention de tons écarlates vifs et solides sur pièces et sur fils ; on emploiera aussi, avec avantage, le ponceau pour la teinture de la soie et de la mi-soie.

Le *Ponceau de Rhodamine G* est le produit le plus jaunâtre de la série des *Rhodamines*.

On teint le coton, en pièces ou en fils, généralement sur mordant de tanin et de tartre émétique ou d'un autre sel d'antimoine, en ajoutant au bain de teinture de l'acide acétique ou de l'alun. On peut aussi teindre sur mordant d'huile et d'alumine, mais les teintes obtenues sont plus claires et de solidité moindre que celles produites sur mordant de tanin et d'antimoine. Le Ponceau peut aussi être employé seul comme colorant tirant directement sur coton.

Sur soie, on teint en bain de savon de dégommage coupé avec de l'acide acétique. Quant à la mi soie, il faut la traiter préalablement au tanin par la méthode habituelle, puis teindre ensuite.

Dans la série des colorants au soufre, les *Farbwerke Hoechst* ont complété leurs *Bruns Thiogène* par la marque RR qui donne une nuance intermédiaire entre celles du Brun Thiogène R et du Cachou Thiogène R.

Ils ont, d'autre part, augmenté leurs marques de Noirs [1] par le *Noir Thiogène BR concentré*, puis par les *Noirs Thiogènes* BB et BR *liquides*. Dans ces derniers produits, le colorant se trouve à l'état de leuco-dérivé de la même façon que dans l'*Indigo réduit I et II* et que dans le *Noir Thiogène M liquide*.

Sous le nom de *Pourpre Thiogène O*, les mêmes fabricants annoncent un colorant rouge au soufre qui serait le premier rouge de ce groupe. Il donne sur fibre végétale teinte en bain de sulfure de sodium, un rouge bleuté qui, sous le rapport de la pureté de la nuance, est semblable au Violet Thiogène V. La solidité au lavage est sensiblement la même que celle de ce dernier, tandis que la solidité à la lumière est essentiellement meilleure que celle du Violet Thiogène V, et se rapproche de celle de l'héliotrope Thiogène O.

Le pourpre Thiogène O se distingue par une excellente solubilité et un très grand pouvoir d'égalisation ; il peut donc être employé dans tous les départements de la teinture du coton, et particulièrement sur appareil.

Pour teindre, on dissout le colorant avec la moitié de son poids de sulfure dans de l'eau bouillante, on ajoute la solution au bain de teinture et l'on teint à une température voisine du point d'ébullition ; l'addition de sel ou de soude n'est pas nécessaire ; après teinture, on rince de suite. On doit teindre dans des barques en bois.

A vrai dire, les nuances présentées dans le prospectus des « Farbwerke Höchst » ne sont pas encore le vrai rouge tant cherché, mais elles marquent un pas en avant du côté de cette nuance.

Par un traitement consécutif au sulfate de cuivre, les teintures obtenues avec le pourpre Thiogène donnent un Violet de grande valeur, possédant des propriétés de solidité bien supérieures à celles du Violet Thiogène et qui le rapprochent de celles de l'alizarine au fer, à l'exception de la solidité au chlore.

La *Cyanine Thiogène O* est aussi un colorant au soufre qui diffère de la marque G par sa nuance légèrement plus rouge. Il peut être employé pour tous les genres de la teinture du coton et, comme il est facilement rongeable au chlorate, il est spécialement intéressant pour l'impression.

En teinture, on l'emploie comme les autres colorants au soufre ; on dissout ensemble le colorant et le sulfure de sodium à l'ébullition, puis on ajoute cette solution au bain de teinture renfermant le sel marin et la soude. On teint une heure à une température voisine de l'ébullition, puis on exprime ou on essore et on rince.

Avec 6 kilogrammes de *Cyanine Thiogène* pour 100 kilogrammes de marchandise, 9 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 4 kilogrammes de soude calcinée et 25 kilogrammes de sel marin, on obtient une nuance déjà très foncée.

Le *Vert à l'acide solide BB breveté* est un nouveau vert pour laine qui fournit un vert bleuté

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1905**, p. 194 et 570.

vif, unit très bien, résiste à la lumière, aux alcalis, au décatissage sec et assez bien au lavage ; il est recommandé par les fabricants pour la teinture des filés et des pièces. Son emploi est surtout indiqué pour les *Marines*, dont on obtient toute une gamme, depuis les nuances les plus vives jusqu'aux plus foncées, par la combinaison du vert à l'acide solide BB avec un rouge bleuté ou un violet sans le concours d'un jaune ; pour *Marrons*, avec du rouge et du jaune, pour *Verts* comme nuance directe ; pour *Modes*, avec d'autres colorants égalisant bien.

Le *Bleu mordant solide B* est un nouveau colorant pour laine, que les fabricants de Hoechst recommandent comme étant d'une solidité remarquable.

On l'emploie pour la teinture de la laine en bourre, du peigné, du filé et de la pièce. Il peut aussi très bien se teindre sur appareils mécaniques, car il est facilement et parfaitement soluble, il égalise bien et pénètre bien.

On teint avec ce produit soit en un bain, c'est-à-dire en bain acide et traitement consécutif au chrome dans le même bain, soit sur mordant de chrome.

Les teintures sont solides, d'après les expériences des fabricants, à la lumière, au foulon, aux acides, au carbonisage, à la sueur, au soufre et au frottement.

Le *Bleu mordant solide B* est recommandé pour la production de nuances bleues solides, seul ou en combinaison avec d'autres colorants sur mordants ou pour développement au chrome et aussi avec des colorants acides solides.

Voici quels sont les procédés de teinture indiqués par les fabricants :

1° *Teinture en un seul bain.* — On garnit le bain de teinture avec le colorant, 10-20 $^0/_0$ de sulfate de soude cristallisé, et 2-4 $^0/_0$ d'acide sulfurique. On entre à 50-60°, on porte lentement au bouillon et on laisse bouillir une heure. Lorsque le bain est épuisé, au besoin en ajoutant de nouveau de l'acide, on le refroidit légèrement, puis on ajoute soit le bichromate de potasse, soit le fluorure de chrome ; on porte de nouveau à l'ébullition que l'on maintient trois quarts d'heure à une heure. On emploie en bichromate de potasse, lorsqu'on a fait usage d'une quantité normale d'eau, la moitié de la quantité du colorant mis en œuvre. Pour les nuances claires, il en faut un peu plus, mais un excès de bichromate donne un bleu terne.

On peut teindre et développer plusieurs parties consécutives dans le même bain ; lorsqu'on travaille avec de l'eau douce et que l'on veut produire des nuances claires il faut employer moins d'acide qu'avec de l'eau calcaire et pour des nuances foncées.

Si l'on a à teindre des laines impures, très difficiles à égaliser, on doit remplacer l'acide sulfurique par un acide faible comme l'acide acétique ou l'acide formique, ou bien il faut teindre d'abord 15-20 minutes en bain neutre et ajouter ensuite l'acide peu à peu. Les nuances obtenues avec l'acide acétique sont plus pures et plus vertes que celles produites en présence d'acide sulfurique et celles faites avec l'acide formique tiennent le milieu. Pour la teinture de la laine en bourre, du peigné et des étoffes légères, il suffit d'employer 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, tandis que pour les tissus épais et difficiles à pénétrer, il faut en ajouter 20 $^0/_0$ et même davantage.

Les teintes obtenues en un bain et développées ensuite au fluorure de chrome sont plus violettes et plus vives que celles qui ont été développées au bichromate de potasse. Elles sont spécialement intéressantes pour la teinture sur pièces.

2° *Teinture sur mordant préalable.* — C'est le procédé employé généralement pour les Alizarines et les couleurs à mordant.

On mordance la marchandise suivant l'intensité de la teinte à obtenir, avec 1-3 $^0/_0$ de bichromate de potasse et 1,5 à 2,5 $^0/_0$ de tartre ou un produit pouvant lui être substitué, tels que l'acide lactique, la lactoline, l'acide formique, etc., et on fait bouillir 1 heure et demie. On rince légèrement et on teint 1 heure et demie sur bain nouveau contenant 5-10 $^0/_0$ d'acide acétique.

En employant un mordant auxiliaire qui épuiserait le chrome, on peut aussi teindre sur le bain de mordançage.

Le *Bleu mordant solide* égalise beaucoup mieux que les colorants d'Alizarine et à mordants ; on peut donc travailler beaucoup plus rapidement. On peut entrer à 50-60° et porter au bouillon.

Les nuances obtenues sur mordant préalable sont plus vives que celles obtenues en un seul bain avec développement consécutif au bichromate de potasse ; elles ne sont, en revanche, pas tout à fait aussi solides au foulon ; on peut cependant augmenter cette solidité par un traitement après teinture, avec 0,5-1 $^0/_0$ de bichromate de potasse, ce qui fait en même temps verdir légèrement la nuance ; on obtient ainsi une solidité à peu près pareille à celle des teintures en un seul bain.

L'*Hydrosulfite NF concentré breveté Hoechst* possède la double force réductrice de la marque NF dont nous avons parlé dans une de nos précédentes Revues et peut la remplacer avantageusement dans ses applications en impression et en teinture [1].

Les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* ont présenté à leur clientèle des

(1) *Moniteur Scientifique*, **1905**, p. 194.

échantillons de teintures sur cannettes avec l'indigo MLB réduit en un, deux et trois passages, ainsi qu'avec l'indigo MLB/R à MLB/T en deux passages ; les cannettes en question ont été teintes sur cuve à l'hydrosulfite avec l'Hydrosulfite O Hoechst, dans l'appareil de teinture à l'Indigo pour cannettes de H. Krantz, à Aix-la-Chapelle. Ce carnet d'échantillons est intitulé : *Indigo sur cannettes de coton*, n° 669.

Un autre carnet d'échantillons nous montre les nuances que l'on peut produire avec l'Indigo MLB.

L'Indigo a été réduit à 45° et les cuves mères ont été préparées avec les proportions suivantes :

CUVE AU SULFATE DE FER

Indigo MLB pâte à 20 °/₀ breveté	25 kilogrammes
Sulfate de fer	20 »
Chaux	25 »

CUVE AU BISULFITE DE ZINC ET A LA SOUDE

Indigo MLB pâte à 20 °/₀ breveté	25 kilogrammes
Bisulfite de soude à 38-40° Bé	15 litres
Poudre de zinc	2 kilogrammes
Soude caustique à 40° Bé	15 litres

CUVE AU ZINC ET A LA CHAUX

Indigo MLB pâte à 20 °/₀ breveté	25 kilogrammes
Poudre de zinc	3 »
Chaux	10 »

CUVE A L'HYDROSULFITE

Indigo MLB pâte à 20 °/₀ breveté	25 kilogrammes
Soude caustique à 40° Bé	16 litres
Hydrosulfite O Hœchst	30-35 »

Nous signalerons aussi aux teinturiers des cartes renfermant une série de *nuances solides au foulon sur fils de cheviottes pour effets* obtenus avec divers colorants de la maison, ainsi qu'une autre série de *teintes à deux effets sur pièces* que l'on peut obtenir par un procédé breveté.

Enfin nous avons sous les yeux un volume considérable, publié, en février 1905 déjà, par les *Farbwerke Hoechst* et que nous tenons à signaler tout spécialement en en donnant un très court compte rendu. Disons tout d'abord que cet ouvrage fait le plus grand honneur à la maison qui l'a édité et montre combien la réclame est intelligemment faite par les fabriques allemandes.

Ce livre est intitulé : *Les Couleurs Thiogène en* 1904. Dans une courte introduction il est question des réactions chimiques qui ont lieu lors de la teinture des *Couleurs Thiogène*, qui sont comme on le sait les colorants au soufre fabriqués par la maison ci-dessus nommée. Nous trouvons ensuite des notions sur le magasinage et sur la dissolution de ces couleurs et sur les appareils, puis nous passons à des indications précieuses sur la composition des bains de teinture, leur concentration, leur température, la durée de la teinture qui font l'objet des chapitres suivants. L'unisson, les bains de rinçage, les traitements après teinture, le piétage en couleurs Thiogène et le remontage en colorants basiques sont également traités dans cette première partie. On trouve ensuite la description des différentes méthodes de teinture, soit la teinture du coton en bourre à la barque, la teinture du coton en flottes sur cuves, puis la teinture sur appareils mécaniques, celle des chaînes, des pièces et des tricots, etc. Dans une seconde partie, la partie spéciale, nous trouvons les échantillons teints avec les diverses couleurs Thiogène, c'est-à-dire les Noirs, les Bleus et Violets, les Verts, les Jaunes et Orangés, les Bruns.

En regard de chaque échantillon se trouvent indiquées les proportions des produits employés pour l'obtenir ainsi que les propriétés principales du colorant ou de la teinture.

Dans un chapitre spécial il est question d'une manière détaillée de l'emploi des couleurs Thiogène dans les diverses branches de la teinture. Après avoir consacré encore quelques pages à l'impression au moyen des dites couleurs, pages illustrées aussi d'échantillons, ce bel ouvrage se termine par un tableau des degrés de solidité des couleurs Thiogène, tableau dans lequel on a pris en considération la solidité à la lumière, au bouillon alcalin, au bouillon acide et au chlore.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und C°* introduisent dans le commerce, sous le nom de *Orange Rhoduline N* à *NO*, deux marques de concentration différente d'une matière colorante basique qui donne sur coton mordancé au tanin des nuances orangées vives ; ces nuances traitées après teinture au tanin et à l'émétique sont solides au lavage.

On mordance d'abord le coton pendant quelques heures dans un bain renfermant, suivant que l'on veut obtenir une nuance plus ou moins foncée, 3 à 6 °/₀ de tanin, puis on le traite

pendant une demi-heure dans un bain froid renfermant 1,5 à 3 % d'émétique, on lave et on teint le coton en bain additionné de 1 à 2 % d'acide acétique.

Après teinture on traite encore une fois les nuances obtenues dans des bains renfermant la moitié des quantités indiquées ci-dessus de tanin et d'émétique. On manœuvre le coton teint pendant 1 à 1 heure et demie dans le bain de tanin et pendant 10 à 15 minutes dans le bain d'émétique.

Le *Rouge solide Hélio RL* en pâte, de la même maison, est un colorant pour laques qui donne un rouge vif doué d'une très grande solidité à la lumière ; sa résistance au lavage et à la chaux ainsi que sa complète insolubilité dans l'huile de lin et dans l'alcool permettent de l'employer pour les usages les plus variés.

Pour l'emploi il suffit de le mélanger avec le substratum, de sécher et de broyer. Ce pigment, qui couvre bien et dont le rendement est excellent, est particulièrement recommandé par les fabricants pour l'imprimerie ainsi que pour la peinture.

Le *Violet solide Hélio AL* est un colorant d'alizarine solide à la lumière, également destiné à la production de laques.

Il donne des nuances violettes comparables à celles que l'on obtient avec la laque de garance combinée aux matières colorantes bleues d'alizarine.

Pour préparer avec ce produit la laque d'alumine il suffit de broyer la substance sèche avec de l'hydrate d'alumine et de chauffer la pâte obtenue. En y ajoutant une solution de chlorure de baryum on éclaircit la nuance tout en la rendant plus bleue et elle devient d'autant plus bleue que la quantité de chlorure de baryum a été plus grande. On obtient, par exemple, une très belle laque violette en dissolvant 3 kilos de *Violet solide Hélio AL* dans l'eau bouillante et mélangeant avec 100 kilos d'hydrate d'alumine à 10 %, puis ajoutant au mélange 15 à 20 litres d'une solution (1 : 10) de chlorure de baryum et faisant bouillir 5 minutes.

Le *Brun anthracène acide RH extra* est un colorant brun solide, pour laine, qui possède les qualités de la marque R, mais qui est d'une plus grande concentration. On peut teindre avec ce produit en un seul bain ou en deux bains.

Pour la teinture en un seul bain, on entre à 60° en bain additionné de 3 % d'acide acétique et de 10 % de sel de Glauber, puis on monte lentement à l'ébullition qu'on maintient une demi heure ; on ajoute ensuite de l'acide acétique ou 1 à 2 % d'acide sulfurique. Lorsque le bain est épuisé, on traite encore pendant 30 à 40 minutes à l'ébullition avec addition de bichromate de potasse (la moitié environ de la quantité employée de colorant).

Pour teindre en deux bains, on mordance comme d'habitude au bichromate de potasse et à l'émétique, puis on teint en bain additionné de 2 à 5 % d'acide acétique.

Les *Verts Para B et G* sont des colorants pour développement. En traitant les teintures obtenues avec ces produits par le dérivé diazoïque de la paranitraniline on obtient avec la marque B un vert bleu, et avec la marque G un vert jaune.

Les teintures résistent bien au savonnage et se laissent bien ronger avec la Rongalite C.

Les *Verts Para B et G* sont recommandés non seulement pour la production de nuances vertes, mais aussi pour nuancer les teintures obtenues avec le Brun Pluton R et produire ainsi des tons jaunâtres et olives.

On teint en bain additionné de 2 % de soude calcinée et 20 % de sel de Glauber, on fait bouillir, on lave, puis on manœuvre avec le dérivé diazoïque de paranitraniline, on laisse un quart d'heure, on lave, on savonne bien et on sèche.

L'*Alizarine-éméraldol G* est un nouveau colorant de la série des alizarines qui possède des propriétés semblables à celles de l'alizarine-saphirol et de l'alizarine-astrol B. Ce produit fournit des nuances verdâtres d'une bonne solidité au lavage et à la lumière ; il est recommandé pour la teinture de la laine cardée et en fils pour les articles à lavage et à foulonnage léger, mais spécialement pour les mélanges, en combinaison avec d'autres couleurs, pour la teinture des étoffes de confection pour dames.

On teint en bain additionné de

Sel de Glauber cristallisé.	10 à 15 %
Acide acétique.	3 %

puis on ajoute

Acide sulfurique	2 »

Cette matière colorante ne supporte pas bien le chromatage qui en fait varier fortement la nuance.

Le *Bleu brillant d'Alizarine 3R* est un nouveau colorant pour laine que l'on emploie en teinture comme les anciennes marques de Bleu brillant d'Alizarine d'après le procédé en deux bains ou en un seul bain (avec traitement subséquent au fluorure de chrome). Ce bleu est doué d'un pouvoir égalisant plus grand que les anciennes marques et il fournit en outre des nuances plus pures et plus rougeâtres.

Pour ce qui concerne la teinture, les fabricants recommandent spécialement ce colorant pour la laine peignée, la laine en bourre, le fil et la pièce pour les draps pour hommes et pour les uniformes. Pour la teinture en deux bains on mordance comme d'habitude et on teint en bain additionné de 3 à 5 % d'acide acétique et 10 % de sel de Glauber cristallisé.

Dans le procédé de teinture en un bain on entre à 60° C dans le bain additionné de 3 % d'acide acétique et de 10 % de sel de Glauber cristallisé. On porte à l'ébullition, on fait bouillir 40-45 minutes, on ajoute 2 % d'acide acétique et on fait encore bouillir une demi-heure. On traite ensuite avec la quantité habituelle de fluorure de chrome. Il faut éviter l'emploi du bichromate de potasse qui a l'inconvénient de faire virer la nuance au vert.

Dans le but de montrer à leur clientèle la solidité à la lumière des nuances obtenues sur drap de confection pour dames avec l'*Alizarine-saphirol*, l'*Alizarine-astrol*, l'*Alizarine-irisol*, etc., comparativement aux mêmes nuances produites avec des mélanges de *Carmin d'indigo*, de *Violet acide*, de *Vert acide*, d'*Orange* et autres produits semblables, les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* envoie, avec prière de l'exposer à la lumière, une carte d'échantillons renfermant différentes nuances ainsi obtenues. On constate, en effet, après une exposition de quelques jours seulement, que les nuances produites avec les autres couleurs que celles d'Alizarine précitées sont déjà fortement attaquées par l'action de la lumière, tandis que les nuances produites avec les couleurs d'Alizarine n'ont encore subi aucun changement.

Le *Bleu Benzo au Cuivre 2B* pour coton fournit en présence de sel de Glauber et de carbonate de soude un bleu passablement plus pur que la marque B. On peut l'employer soit seul, soit en combinaison pour nuancer les couleurs de benzidine ou les couleurs benzo au chrome.

On teint en bain additionné de 20 à 40 % de sel de Glauber cristallisé et de 1 à 2 % de carbonate de soude, puis on traite ensuite à 50-60° pendant 15 à 20 minutes dans un bain renfermant 1 à 3 % de sulfate de cuivre et 0,5 à 1 % d'acide acétique, on peut aussi traiter au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse.

Le *Noir Katigène WR extra* donne un noir foncé à reflet rougeâtre ; pour l'emploi, on le dissout dans une quantité égale de sulfure de sodium, on ajoute cette solution au bain additionné de carbonate de soude et de sel marin ou de sel de Glauber et on teint à l'ébullition. Un traitement subséquent aux sels métalliques n'est pas nécessaire pour augmenter la solidité qui est déjà excellente en teinture directe.

Le *Noir au Chrome acide RH* présente sur l'ancienne marque l'avantage de tirer directement en bain additionné d'acide sulfurique, de bien égaliser et de bien pénétrer la marchandise. Les fabricants le recommandent pour la teinture de la laine peignée, de la laine en bourre, du fil à tisser ainsi que pour les étoffes de confection pour hommes et pour femmes.

On teint en bain additionné de

Sel de Glauber cristallisé.	10 %
Acide sulfurique.	2 »

On entre la marchandise à 80° environ, on porte à l'ébullition en 10 minutes, on ajoute encore 1-2 % d'acide sulfurique et l'on fait bouillir jusqu'à épuisement du bain.

Ensuite, suivant l'intensité de la nuance que l'on veut obtenir, on traite à l'ébullition avec 1, 5-2 % de bichromate de potasse pendant 30-40 minutes.

Lorsqu'on teint dans des appareils en cuivre il faut ajouter du sulfocyanure d'ammonium (environ un quart de gramme par litre de bain). Les teintures obtenues avec le *Noir au Chrome acide RH* résistent bien aux alcalis, au lavage, au foulon, à la sueur, ainsi qu'au frottement, à la lumière, etc.

Un très brillant carnet d'échantillons des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und C°* nous apporte les nuances obtenues sur *soie artificielle en flotte* avec un grand nombre de couleurs d'aniline, appartenant aux classes des couleurs de benzidine et des couleurs basiques. Nous ne pouvons mieux faire que de reproduire, à peu près *in extenso*, les indications que nous y trouvons sur la soie artificielle et sur les procédés de teinture.

Le carnet en question renferme les teintures obtenues sur *glanzstoff* (fil brillant) et sur *soie de Chardonnet*.

Le *Glanzstoff*, matière fabriquée par les *Vereinigte Glanzstoffabriken à Elberfeld*, est obtenu à l'aide de la cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Le *fil brillant* en question se comporte en teinture généralement comme le coton, dont il se distingue, entr'autres, par sa plus grande puissance d'absorption vis-à-vis des couleurs artificielles.

La *soie de Chardonnet* est obtenue à l'aide de la nitrocellulose, suivant le procédé *Chardonnet et Lehner*. Les colorants basiques s'y fixent bien sans mordançage au tanin-tartre émétique, ce qui n'est pas le cas lorsqu'il s'agit du « fil brillant ». L'affinité pour les couleurs substantives, en revanche, est généralement beaucoup plus faible ; les couleurs de benzidine tirent mieux sur le « fil brillant » ; lorsqu'on teint à proportions égales avec ces colorants on obtient des nuances beaucoup plus intenses sur le « fil brillant » que sur la soie Chardonnet.

La *soie de Besançon* qui dérive également de la nitrocellulose accuse en teinture des propriétés très analogues à celles de la soie Chardonnet, en sorte que les indications données pour cette dernière s'appliquent, sans autre, également à la soie de Besançon.

Procédé de teinture

Dans la pratique on emploie des bains de teinture assez étendus, dont le volume par rapport au poids de la marchandise est de 1 : 40-50. La température du bain ne doit généralement pas dépasser 60-65° C. pour le fil brillant et 45-50° C. pour la soie Chardonnet ; dans des cas exceptionnels on peut cependant l'élever à 80° C. pour le premier de ces articles. On teint, en général, une demi-heure à une heure. Ce sont les couleurs de benzidine et les couleurs basiques qui sont employées pour ce genre de teinture ; voici maintenant quels sont pour chacun de ces groupes de colorants les procédés recommandés par les fabricants.

I. *Couleurs de benzidine.* — On garnit le bain, suivant l'intensité de la nuance, avec 5 à 10 % de sulfate de soude cristallisé : on entre à 30° C. et on élève la température jusqu'au degré indiqué suivant que l'on teint le « fil brillant » ou la soie Chardonnet.

Lorsqu'on emploie comme colorant les *benzo-écarlates solides*, il est bon pour faciliter l'épuisement du bain d'élever la température à 80° C.

Pour les nuances modes claires, on entrera dans le bain non encore additionné de sulfate de soude et on n'ajoutera celui-ci qu'au bout de quelque temps.

Une addition de soude a une influence favorable sur l'épuisement du bain et sur l'unisson de la nuance. La présence de 2 à 4 % de *savon monopole* dans le bain de teinture facilite également l'unisson tout en communiquant un toucher souple à la marchandise.

II. *Couleurs basiques.* — *a*) Pour teindre le « fil brillant », comme les échantillons du carnet présenté à sa clientèle par les Farbenfabriken, il faut au préalable le mordancer au moyen du tanin-tartre émétique ; à cet effet, on entre à 60° C. dans le bain garni de 2-4 % de tanin et additionné de 0,5-1 % d'acide chlorhydrique. On le manœuvre d'abord peu de temps, puis on laisse au repos pendant 2-3 heures en agitant de temps à autre. Avant de sortir la marchandise du bain on la lisse encore plusieurs fois, puis on la lève, on l'essore et on la traite ultérieurement sur bain frais avec 1-2 % de tartre émétique pendant 20-30 minutes.

On teint en bain additionné de 3-6 % d'acide acétique ; on entre à la température ordinaire, on ajoute le colorant en plusieurs fois et on chauffe finalement à 50° C environ.

b) Quant aux échantillons teints sur soie Chardonnet, présentés sur la carte en question, ils l'ont été sans mordançage préalable au tanin.

Si l'on fait cependant subir à la soie Chardonnet un mordançage préliminaire, on obtient des teintures notablement plus nourries et qui, en outre, présentent sur celles non mordancées une meilleure solidité à la lumière, ainsi qu'une résistance sensiblement supérieure à l'eau et au frottement.

Les fabricants ajoutent que cette dernière méthode aura, en général, la préférence partout où l'on demande l'obtention de tons très nourris.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont édité aussi un élégant carnet d'échantillons qui constitue, en outre, un petit traité de teinture sur les *Noirs diamants*, PV, PVB et P2B et leur application sur laine ; il y a trois ans environ que cette maison a lancé dans le commerce le premier colorant du groupe du Noir diamant P ; le grand intérêt que présente cette classe de colorants a engagé les fabricants à réunir dans le petit volume dont nous parlons les propriétés et les principales applications de ces colorants ; les spécialistes y trouveront tous les renseignements désirables sur cette question.

Une autre carte nous montre l'emploi de l'*Ecarlate diazoïque brillant 2BL concentré.* Ce colorant est destiné, comme on le sait, à produire sur coton un rouge solide au lavage.

On teint en bain additionné de

Soude calcinée	1-2 %
Sel de Glauber	10 »

en faisant bouillir une demi-heure à trois quarts d'heure environ, puis on laisse tirer pendant une demi-heure sans vapeur.

On lave bien et on introduit la marchandise dans un bain froid renfermant

Nitrite	2,5 %
Acide chlorhydrique	7,5 »

on diazote une demi-heure, on lave et on porte dans un bain développateur renfermant 1,5 % de développateur A, on laisse réagir une demi-heure.

Signalons encore de la même maison les *nuances obtenues sur coton avec des couleurs solides*

à la surteinte. Ces nuances sont obtenues avec des colorants basiques, des couleurs diazotables, le benzo-brun au chrome et les couleurs katigènes. Les indications nécessaires pour l'emploi de ces divers colorants sont données en tête du carnet en question.

Le *Bleu sur tissu pour hommes et dames*, obtenu avec les diverses matières colorantes de la maison directement ou par mélange, fait aussi l'objet d'une carte illustrée de nombreux échantillons.

Parmi les nouveautés fabriquées par l'*Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation à Berlin*, nous trouvons le *Violet solide de Guinée* 10*B*, qui est un colorant acide pour laine, très soluble et égalisant bien en bain acide. Les teintures obtenues avec ce colorant résistent bien aux alcalis et au soufrage, elles ne dégorgent pas au frottement et ne changent pas à la lumière artificielle.

Les fabricants recommandent le violet en question pour nuancer dans la teinture la laine (pièces ou filés) destinée à la petite confection ou à la passementerie ; il présente aussi de l'intérêt pour la teinture de la soie et des mélanges laine et soie.

Le *Violet solide de Guinée* 10*B* résistant à l'acide chromique, on peut aussi l'employer en petites quantités pour le nuançage des colorants chromatables et métachromes.

On teint en bain bouillant additionné de 10 °/₀ de sulfate de soude cristallisé et de 4 °/₀ d'acide sulfurique.

Le *Vert thional GG* est un colorant au soufre de la *Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz à Bâle*. La vivacité de sa nuance ainsi que sa solidité au foulon, au lavage, au fer chaud et à l'acide sont ses qualités dominantes.

Pour teindre on dissout le colorant avec du sulfure de sodium, puis on l'ajoute au bain ; ce bain sera composé pour 100 kilogrammes de coton de :

Vert Thional GG	8 kilogrammes
Sulfure de sodium calciné	3 »
Soude calcinée	8 »
Sel marin	50 »

On entre le coton à 70° C, puis on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure. On essore sans laver, on expose une demi-heure à l'air, puis on rince et on sèche. Le bain s'épuise bien et l'on obtient des nuances unies.

La même maison livre sous le nom de *Rouge xylène B* un colorant pour laine que l'on emploie en bain additionné de 2 à 4 °/₀ d'acide sulfurique lorsque l'on a en vue des nuances tout à fait pures. L'addition de sulfate de soude rend la couleur un peu terne. Si l'on teint le rouge xylène en mélange avec d'autres couleurs on opère à l'ébullition pendant une heure en bain additionné de 10 °/₀ de bisulfate de soude, puis on lave et on sèche.

Enfin pour terminer nous signalerons encore un très beau volume de la maison *Read Holliday and Sons Lid. à Huddersfield*, intitulé : *Nos couleurs, leurs propriétés et mode d'emploi*.

Dans cet ouvrage nous trouvons les renseignements les plus complets sur l'emploi de toutes les couleurs fabriquées par cette maison. La teinture du coton, de la laine, de la soie naturelle ou artificielle, du lin, du jute, du cuir et du papier y est tour à tour prise en considération ; de nombreux échantillons de teinture viennent illustrer cette belle publication. Elle renferme enfin des tables de solidité qui peuvent rendre de grands services au teinturier, en le guidant dans le choix des couleurs, suivant l'usage auquel est destinée la teinture qu'il a à faire. Dans ces tables on a indiqué les degrés de solidité à la lumière, au lavage, aux acides, aux alcalis et au calandrage.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Jaune Sulfine 5 G	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer und C°, Elberfeld	Poudre jaune	Jaune	Brunit et précipite	Brunit légèrement	Pas de changement	Jaune
Brun d'Anthracène RH extra	»	Brun-rouge	Brune	Précipite	Devient légèrement plus foncé	Devient légèrement plus foncé	Rouge
Orange Rhoduline N	»	Brune	Jaune-brun	Jaune-brun	Précipite	Trouble, puis précipite	Jaune pâle
Bleu Benzo Cuivre 2 B	»	Violette	Violet-bleu	Bleuit, puis précipite	Rougit, puis précipite	Rougit	Vert bleu

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Alizarine-éméraldol	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer und C°, Elberfeld	Verte	Verte	Bleuit très légèrement	Pas de changement	Bleuit très légèrement	Rouge-jaune
Noir au chrome à l'acide RH	»	Noire	Violette	Brun-jaune	Brun-rouge	Pas de changement	Rouge-brun
Noir Bleu Katigène NB extra	»	Gris-noir	Brune	Se décolore, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Gris bleuâtre
Violet pour laine SL	Kalle et C°, Biebrich-s/R.	Noir bleuâtre	Violet-bleu	Rouge	Rougit fortement	Rougit fortement	Violet-rouge
Bleu marine à l'acide BL	»	»	Violet-bleu	Rouge	Rougit légèrement, la solution est douée d'un reflet verdâtre	Rougit légèrement, la solution est douée d'un reflet verdâtre	Violet-rouge
Bleu marine à l'acide 3 BL	»	»	»	»	»	»	Violet bleuâtre
Violet Guinée solide 10 B	Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin	Violet bronzé	Violet-bleu	Vire au vert jaune	Bleuit très légèrement	Bleuit très légèrement	Jaune
Bleu Anthracène acide 2 R	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre noir-verdâtre	Bleu à reflet violet	Violet-rouge	Violette légèrement, puis précipite	Violette légèrement, puis précipite	Bleu à reflet violet
Bleu Anthracène acide 2 G	»	Noir-violet	Bleu	Brun	Pas de changement	Pas de changement	Rouge brun
Bleu Anthracène au chrome FD	»	Noir-violet	Bleu	Violet-rouge	Violette légèrement	Violette légèrement	Bleu
Noir Naphtylamine ESN	»	Noir-brun	Violet à reflet bleu	Bleuit	Verdit	Bleuit	Bleu-vert
Noir Naphtylamine ES 3 B	»	»	»	»	Bleuit	»	»
Noir Naphtylamine ES 5 B	»	»	Violet à reflet plus bleu	Bleuit, puis précipite	Bleuit	»	Bleu plus vert
Bleu pour enlevage B	»	Violet-bleu	Violet-bleu	Rougit et se décolore	Se décolore incomplètement	Se décolore incomplètement	Mélange brun, rouge, vert

DE L'INFLUENCE DE L'ÉPOQUE DE LA DISTILLATION ET DE L'HYBRIDATION SUR LA COMPOSITION DE QUELQUES HUILES ESSENTIELLES

Par **M. A. Birckenstock.**

Les progrès considérables réalisés pendant ces dernières années dans l'étude de la composition des huiles essentielles ne permettent cependant pas encore d'assigner à beaucoup d'entre elles des limites de constitution, partant de constantes physiques et chimiques, suffisamment strictes pour que l'analyste puisse en leur présence se prononcer d'une manière absolue sur leur pureté. Ce fait est dû à l'extrême complexité du mélange qui constitue une huile essentielle : la distillation qui permet de les obtenir n'étant qu'un fractionnement, la manière dont elle aura été effectuée constitue une première cause influençant leur composition d'une façon parfois considérable selon que ce fractionnement aura été plus ou moins poussé, que la perte de portions solubles dans les eaux distillées aura été plus ou moins sensible. Mais il est une autre série de causes qui influence bien plus sérieusement cette constitution, s'adressant à la genèse même de l'essence au sein du végétal. Elles sont d'un ordre soit intérieur, soit extérieur. Dans le premier cas elles concernent la nature même de l'organe qui les produit, je veux dire l'hybridation si fréquente dans cette famille des labiées qui fournit une si grosse part des plantes à huiles essentielles. Parmi les secondes, l'époque à laquelle la plante est distillée et l'habitat sont surtout prépondérants.

J'ai étudié l'action de l'époque de la distillation sur deux essences : l'essence de rue et l'essence de romarin de France, et de l'hybridation entre les essences de lavande (Lavandula vera D. C.) et d'aspic (Lavandula Spica D. C). J'ai obtenu dans ces deux cas des résultats qui montrent l'influence très grande des facteurs sus-énoncés.

Action de l'époque de la distillation sur l'essence de rue.

L'essence de Rue de France (Ruta graveolens L.) est reconnue différente de l'essence de Rue d'Algérie par son point de congélation différent, la seconde ne se congelant guère avant 15 ou 16° C., tandis que les premières se congèlent dès + 10° C. Les deux essences renferment généralement environ 90 % de cétones, mais la portion cétonique de la Rue de France est constituée presque exclusivement par de la méthylnonylcétone $CH^3 CO C^9H^{19}$, fusible à + 15° C., tandis que la portion cétonique de la Rue d'Algérie consiste surtout en méthylheptylcétone : $CH^3 CO(CH^2)^6 CH^3$ fusible à — 16° C. Cette différence peut-elle être attribuée, comme certains auteurs l'ont indiqué, à une origine botanique différente ? Un examen de plantes n'a accusé aucune différence morphologique appréciable. En fait, la cause réside dans le moment différent de végétation auquel l'essence est distillée. Tandis qu'en France, le distillateur travaille la Rue à l'automne, en Algérie c'est l'inverse qui se produit, et la plante est distillée au moment du départ de sa végétation, au printemps ou au début de l'été.

Nous avons fait distiller la rue d'Algérie à 3 stades différents de sa végétation. Voici les résultats que nous avons obtenus avec ces divers types [1] :

	Densité à 15° G.	Pouvoir rotatoire	Solubilité dans l'alcool à 70°	Point de congélation
Printemps	0,8446	— 4°,0'	1 dans 2 volumes	— 11° C.
Eté.	0,8386	— 4°,0'	» »	— 11° C.
Automne	0,8370	+ 0°,40'	» »	+ 9° C.,7

La différence de composition est donc imputable au moment différent de végétation auquel la rue est distillée.

(1) Pour les analyses de ce travail, la densité est indiquée à 15° C. La teneur en éthers a été obtenue par une saponification quantitative et le dosage des alcools effectué dans des conditions bien identiques par acétylation. Le pouvoir rotatoire est indiqué pour une longueur de 100 millimètres.

La rue d'Algérie fournit les caractères de la rue de France lorsque, comme celle-ci, elle est distillée à l'automne.

Action de l'époque de la distillation sur l'essence de romarin de France.

Parmi les pratiques couramment usitées dans l'analyse de l'essence de romarin, la plus appréciée réside dans le fractionnement de l'essence à examiner et la détermination du pouvoir rotatoire des fractions obtenues. Selon une théorie généralement admise, la fraction représentant les 10 % de tête d'une essence pure doit avoir une rotation dextrogyre. Cette épreuve est conseillée dans le but de déceler la fraude par l'essence de térébenthine française qui, passant à la distillation dans les premières parties distillées, influence fortement à gauche leur rotation. Or, j'ai fréquemment observé des essences de romarin certainement pures dont la fraction de tête était lévogyre, et j'ai fini par déterminer que les essences présentant cette particularité provenaient de distillations effectuées au début de la saison (printemps et été), les essences d'automne ayant, au contraire, leur fraction de tête dextrogyre. Pour démontrer ce fait, des plantes de romarin du même cru (Saint-Bauzille de Montmel, Hérault) et travaillées dans des conditions identiques ont été distillées : 1° Au printemps, 2° en été, 3° en automne. D'autre part, du romarin de Cannes (Alpes-Maritimes) a été distillé au début du printemps et de l'été. Voici les résultats des analyses que j'ai obtenues :

	Densité à 15°	Solubilité dans l'alcool à 80°	Rotation	Acétate de Bornyle %	Bornéol total %	Rotation des fractions 10 %	16 %	16 %	Résidu
Hérault, printemps . . . . . (dist. 2me quinz. avril)	0,9121	1 vol. dans 6 vol.	+ 6°32′	2,45	9,96	— 4°10′	— 3°10′	— 1°42′	+ 13°06′
Hérault, été (2me quinz. juillet).	0,9115	1 » 1 »	+ 8°17′	2,65	9,88	— 0°28′	+ 0°50′	+ 2°52′	+ 13°16′
Hérault, automne (fin novembre)	0,9086	1 » 1,3 »	+ 11°0′	1,02	10,39	+ 1°58′	+ 2°06′	+ 3°15′	+ 16°57′
Cannes, printemps (13 avril) . .	0,9130	1 » 4,5 »	— 0°57′	3,66	9,98	— 13°38′	— 11°35′	—	»
Cannes, printemps (fin juin) . .	0,9118	1 » 1 »	+ 5°57′	3,17	10,41	— 2°04′	— 1°16′	+ 0°30′	+ 11°07′

Il existe donc des essences authentiquement pures dont la rotation de tête est lévogyre.

En ce qui concerne la composition même de ces essences, il est fort probable qu'elles contiennent toutes une proportion à peu près égale de pinène (légèrement plus forte toutefois pour les essences de printemps) le l-pinène étant plus abondant dans les essences de printemps, et le d-pinène dominant, au contraire, dans les essences d'automne.

J'ai expérimenté le même fait sur l'essence de romarin d'Espagne. Voici les analyses que j'en ai obtenues :

	Densité à 15° C.	Rotation	Solubilité	Acétate Bornyle %	Bornéol total %	Rotation des fractions 10 %	16 %	16 %	Résidu
Printemps (mai).	0,8851	+ 9°47′	Insoluble à 87°	3,92	10,76	+ 14°29′	+ 13°47′	+ 12°30′	—
						avant 163° C.			
Automne (octobre).	0,9031	+ 3°12′	Soluble à 84°	3,50	11,63	+ 3°30′	+ 3°29′	+ 3°15′	—

Le type de printemps est ici particulièrement intéressant, étant beaucoup plus chargé en terpènes que le même de France. Le point d'ébullition, la rotation, la formation abondante d'un nitrosochlorure fusible aux environs de + 101° C., indiquent que les premières fractions sont presque exclusivement composées de pinène. Mais il s'agit ici du pinène droit. L'essence de romarin d'Espagne accuse donc, comme l'essence de romarin de France, des variations dans le sens du pinène qu'elle contient mais, inversement aux essences de France, le pinène prépondérant dans les essences de printemps est du pinène dextrogyre.

L'influence de l'époque de la distillation est donc manifeste sur l'essence de romarin de France et d'Espagne, ne modifiant peut-être pas d'une manière bien sensible la composition effective de l'essence, mais faisant varier des caractères qui sont considérés comme primordiaux dans l'ana-

lyse de ces produits. L'analyste doit donc tenir compte qu'il existe des essences de romarin, celles distillées au printemps, dont la rotation de tête est lévogyre, et qui sont authentiquement pures et particulièrement fines. Dans le cas où une telle rotation concordera avec une densité élevée (voy. tableau), il devra conclure à la pureté. La théorie qui ne tient pas compte de cette possibilité et qui taxe de fraude par l'essence de térébenthine toute essence de romarin dont la rotation de tête est lévogyre, est manifestement trop étroite.

Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic.

Les lavandes (Lavandula vera D. C.) et aspics (Lavandula spica D. C.) croissent abondamment sur les coteaux et montagnes pierreuses de la Provence, les premières jusqu'à une altitude de 7 à 800 mètres, les seconds de 800 à 1 800 mètres environ. Ces plantes sont distillées sur place par des distillateurs généralement ambulants, et fournissent les essences d'aspic et de lavande, les secondes étant d'un prix plus élevé en raison d'un rendement moindre et d'une qualité plus fine. Quoique provenant de plantes botaniquement très voisines, les deux essences présentent dans leur parfum et leur composition des différences profondes ; les plus tangibles jusqu'à ce jour résident surtout dans une teneur différente en alcools et en éthers, les essences de lavande contenant de 45 à 55 % d'alcools (Linalool et Géraniol principalement) et de 20 à 45 % d'éther acétique du linalool, tandis que les essences d'aspic renferment seulement de 22 à 32 % environ d'alcools (surtout Linalool et Bornéol) et de 2 à 4 % d'éthers. Se basant sur l'intérêt du parfum de l'acétate de linalyle, et d'autre part sur ce fait que l'essence de lavande est souvent fraudée par addition d'essence d'aspic de moindre valeur qui diminue proportionnellement sa teneur en linalylacétate, l'usage s'est établi qui prévaut aujourd'hui de classer les essences de lavandes en diverses catégories de qualité suivant leur teneur en éthers. Cet usage a été lent à s'établir et aujourd'hui encore sa légitimité donne lieu à de nombreuses contestations.

Il est certain que si l'on veut rechercher des exceptions à cette règle l'on en trouve. Il existe des essences de lavande pauvres en éther dont le bouquet est particulièrement fin. Mais cette théorie des éthers complétant l'examen organoleptique du produit semble toutefois très légitime, comme étant celle dont la vérité s'applique au plus grand nombre de cas. Car, en dépit de quelques exceptions relevées quant à la finesse du produit, si l'on considère le rendement en parfum, qu'il est toujours plus difficile d'apprécier au nez que la finesse, et principalement le rendement en matière de savonnerie qui consomme la très grosse part des essences de lavande, les exceptions à la règle de l'éther sont très rares. J'estime donc comme très juste la théorie des éthers, au point de vue pratique et commercial, dans l'appréciation de la qualité des essences de lavande. Mais il est deux points sur lesquels je veux insister. La théorie de MM. Schimmel et Cie assigne comme teneur minima à une essence pure la quantité de 30 % de linalylacétate. Dans le cas d'une teneur inférieure, suivant le pouvoir rotatoire de l'essence examinée, elle est taxée de fraude par l'essence de térébenthine si la rotation s'accentue sur la gauche, par l'essence d'aspic si la rotation se rapproche du zéro. Ici encore cette théorie est trop étroite. En effet :

1° Il existe des essences de lavande pures ne renfermant que 20 à 30 % d'acétate de linalyle. Ce sont les essences du groupe italien. Elles présentent un pouvoir rotatoire fortement lévogyre.

2° Il existe de nombreux cas d'essences à faible teneur en éthers et en alcools, à pouvoir rotatoire se rapprochant du 0, et représentant non pas le coupage d'une essence de lavande avec une essence d'aspic, mais une essence pure obtenue de la distillation de plantes hybrides entre lavande et aspic, ces deux labiées s'hybridant facilement suivant des conditions d'habitat parmi lesquelles l'altitude est surtout prépondérante.

Le fait de cette hybridation constitue une remarque très intéressante en ceci, que la composition des essences obtenues de plantes hybridées reproduise la même variation et à peu près au même degré que celle qu'indiquent les caractères morphologiques de la plante productrice.

I. — Cas des lavandes du groupe italien

Ces essences sont obtenues sur les Alpes françaises et italiennes proches de la frontière. Elles sont caractéristiques par leur bouquet très fin, mais manquent de « corps ». Elles contiennent environ 50 % de linalool gauche, et 20 à 30 % de linalylacétate. Elles sont ainsi très légères (densité allant de 0,878 à 0,882), ont une rotation fortement lévogyre ($\alpha_D = -8$ à $-9°$) et sont très solubles dans les alcools bas (à 62°, 10 à 12 volumes).

Ces essences ont ainsi la même teneur en alcool total que les bonnes essences à éthers du type des Alpes (Annot, Barrême), ou de la Drôme-Vaucluse (Sault) ; elles n'en diffèrent que par une proportion moindre d'alcool éthérifié. La quantité totale de ces essences représente, chaque année, environ 5 000 kilogrammes, c'est-à-dire une quantité suffisamment importante pour mentionner leur composition et avertir le consommateur que de telles essences sont pures.

Voici les analyses de 3 types de cette catégorie :

	Densité à 15°	Rotation à 20°	Solubilité	Ind. acide	Ind. sapon.	Ethers %	Linalool total	Linalool comb.	Linalool libre
Type de Demonte. . .	0,8808	— 8°13′	4 à 65°	0,57	75,1	26,2	49,4	20,6	28,8
Type de Castelvittorio .	0,8796	— 8°38′	12 à 62°	0,44	66,8	23,3	49,5	18,3	31,2
Type de Cervasco. . .	0,8786	— 8°44′	11 à 62°	0,42	58,0	20,3	48,9	15,9	33,0

II. — Cas de l'hybridation entre lavande et aspic

L'empirisme populaire a depuis longtemps constaté ce fait. Quand la lavande descend à des altitudes inférieures à 7 ou 800 mètres, les distillateurs disent d'elle, pour indiquer qu'elle dégénère, qu'elle s' « aspique », et ils désignent sous le nom de « lavandin » ou « spigoure » tout le groupe des hybrides intermédiaires entre aspic et lavande. J'ai pu suivre le passage du type lavande vrai au type aspic vrai sur une collection de plantes que j'ai réunies. En partant de la lavande vraie dont les tiges dépassent rarement 40 centimètres, ne se ramifient pas, portent des fleurs bleu violacé, munies de bractées scarieuses, cordiformes, mucronées, plus courtes que le calice, celui-ci étant de couleur bleuâtre, dont les feuilles sont lancéolées linéaires, on arrive progressivement par une série graduelle d'intermédiaires, au type aspic vrai, beaucoup plus puissant, dont les tiges ramifiées en dichotomie souvent multiple atteignent souvent 80 et 90 centimètres de hauteur, portent des fleurs à calice non plus bleuâtre, mais blanchâtre, avec des bractées non plus cordiformes, mais linéaires et de longueur égale au calice, dont les feuilles sont lancéolées et spatulées. L'altitude et la richesse du sol déterminent cette hybridation. La lavande type croît dans les sols pauvres et aux altitudes élevées (1 800 mètres environ). L'aspic se rencontre dans les terrains bas et plutôt fertiles. De même que sur les plantes, j'ai pu suivre sur toute une série d'essences authentiquement pures le même passage du type aspic vrai (de $d_{15^0} =$ 0,920 et $\alpha_{D_{15^0}} + 10°$) au type lavande vrai ($\alpha_{D_{15^0}}$ — 7°,30′ et teneur en éthers % = 45,0).

Considérant les essences d'aspic au point de vue de la région qui les a nourries, j'ai d'abord constaté qu'elles peuvent se rattacher à 6 groupements qui constituent des passages du type aspic vrai (Ardèche) au type aspic le plus rapproché de la lavande (Var). Ce sont, par ordre de gradation, les groupements de l'Ardèche, de l'Hérault, de la Drôme, du Gard, des Basses-Alpes et Alpes-Maritimes, du Var.

J'ai réuni en un tableau les constantes de ces divers groupements.

	Densité à 15°	Rotation à 15°	Solubilité	Teneur en éthers %	Alcool total %	Rotation de la fraction 10 % de tête
Ardèche, sur 4 échantillons.	0,918 à 0,921	+7°48′ à +9°36′	3 à 67°	4 à 5	21	+8 à +10°
Hérault, » 11 »	0,913 à 0,917	+4°08′ à +6°32′	5 à 65°	3 à 4	21 à 25	+6 à + 8°
Drôme, » 5 »	0,911 à 0,912	+3°15′ à +3°50′	4 à 65°	2,5 à 3	25	+5 à + 6°
Gard, » 9 »	0,909 à 0,911	+1°10′ à +3°10′	3 à 4 à 65°	2,5 à 3	25 à 26	+3 à + 5°
Bassses-Alpes et Alpes-Maritimes, sur 7 échantillons.	0,907 à 0,909	±0° 0′ à +1°10′	7 à 60°	2,5 à 3	26 à 32	+2 à + 3°
Var, » 17 »	0,9035 à 0,905	—1°10′ à ±0° 0′	5 à 6 à 60°	2 à 3	20 à 32	+2°

La lecture de ce tableau indique le passage progressif vers le type lavande (abaissement de la densité, du pouvoir rotatoire, augmentation de la teneur en alcools et de la solubilité).

On y remarquera, en outre, au point de vue pratique, que la limite de ± 0° assignée aux essences d'aspic pures est trop stricte, cette rotation atteignant — 1°,10′ et l'essence étant pure puisque les 10 % de tête ont une rotation dextrogyre.

La composition de la portion alcoolique varie d'ailleurs également, étant presque exclusivement composée de bornéol pour le type Ardèche pour devenir linalool et géraniol avec le type Var.

Voici maintenant quelques types qui vont nous rapprocher de la lavande :

	d_{15^0}	α_D	Ethers %	Soluble dans	Alcool total
Lavandin 1	0,9027	— 0°43′	6,23	3 à 65°	34,8
Lavandin 2 . . . . (dist. à Aups	0,8995	— 1°35′	9,12	3 à 65°	36,5

Ils accusent une rotation qui devient une rotation de lavande ; la teneur en alcools augmente et aussi celle en éthers.

Continuant la progression vers la lavande, voici maintenant deux analyses authentiquement pures, provenant certainement d'un seul type de plante distillée et non d'un mélange aspic et lavande :

Lavande	d_{15C}	α_D	Solubilité	Ethers °/₀	Linalool total	Linalool libre
Type de Brissac (Hérault) .	0,8935	— 2°10′	4 volumes à 69°	17,11	36,7	23,3
Type de Chateaudouble (Var)	—	— 3°22′	3 » 67°	23,6	40,2	21,7

Les essences de ce type sont d'ailleurs d'un rendement intermédiaire entre la lavande et l'aspic : commercialement, elles sont considérées comme des essences de lavande renfermant de l'aspic, et pratiquement, d'ailleurs, cette considération est parfaitement légitime.

L'on arrive ensuite aux essences à 30 °/₀ d'éthers, pesant 0,886 en moyenne et de rotation = — 6° pour s'élever progressivement au type de lavande vraie à 45 °/₀ d'éthers et de rotation = — 7°,30′. Voici à cet égard quelques analyses types d'essences pures :

		Densité à 15°	Rotation	Solubilité	Teneur en éthers °/₀	Teneur en alcools totaux °/₀	Teneur en alcools libres °/₀
Essence commune de la Drôme		0,8864	— 6°16′	2,6 à 69°	31,28	45,1	20,6
Essences à éthers de la Drôme-Vaucluse (de Sault) .	1.	0,887	— 8° 0′	6 à 70°	40,25	—	—
	2.	0,8862	— 7°44′	6 à 70°	43,7	49,7	15,4
Essences à éthers des Alpes { 1° Ubraye	1.	0,8901	— 6°55′	2,4 à 69°	40,25	50,2	18,6
Essences à éthers des Alpes { 2° St-Vinc.-s/Jabron.	2.	0,8901	— 6°49′	2,9 à 69°	44,17	52,9	18,2

Je crois donc avoir démontré qu'il existe un passage progressif de l'aspic vers la lavande comme plante et comme essence. S'il est exact que les types intermédiaires, à moins de 30 °/₀ d'éthers, sont peu courants, il n'en est pas moins vrai qu'ils se rencontrent et que de pareilles essences ne représentent pas nécessairement des adultérations de lavande par l'aspic.

La conclusion pratique de ces remarques sur l'aspic consiste en la nécessité, pour une essence pure, de se rattacher comme harmonie de ses constantes à l'un des types indiqués. Si l'on peut donner comme limites extrêmes de densité et de pouvoir rotatoire pour une essence d'aspic pure, les chiffres de 0,9035 à 0,920 pour la densité et de — 1°,10′ à + 10° pour la rotation, une essence qui aurait une densité de 0,904 avec une rotation de + 8° rentrerait dans les limites générales, mais ne présentant pas cependant l'harmonie nécessaire, elle ne devrait pas être considérée comme pure.

En ce qui concerne les types intermédiaires entre lavande et aspic, la démonstration de leur existence confirme la nécessité de baser l'estimation de l'essence de lavande sur sa teneur en éthers (exception faite cependant pour le groupe italien dont le pouvoir rotatoire déterminera la valeur). Car ces types de transition ont pratiquement la valeur d'un intermédiaire entre aspic et lavande, c'est-à-dire d'un mélange représentant une proportion variable de ces deux. Et, en leur présence, l'analyste, se basant sur la teneur en éthers et les autres constantes, aura sagement fait lorsqu'il aura déterminé par un calcul la proportion du mélange de lavande et d'aspic qui reproduirait ce type et qu'il aura fixé sa valeur en conséquence. La nécessité de la théorie des éthers n'est donc que confirmée par ces remarques.

J'ai étudié l'action des circonstances extérieures sur la rue, le romarin, l'aspic et la lavande. Il est fort probable que toutes les essences devraient être étudiées à ce point de vue, et que beaucoup de faits, jusqu'ici inexplicables, deviendraient rationnels dans cet ordre d'idées nouvelles.

RÉSINES

La constitution de l'acide abiétique.

Par MM. **Thomas Hill Easterfield** et **George Bagley**.

(*Journal of the Chemical Society*, t. LXXXV, p. 1238-1249).

Dans le règne végétal comme dans le rège animal, l'existence de fonctions physiologiques semblables est en général liée à la production de composés chimiques semblables. C'est ainsi que diverses classes de substances végétales, comme les sucres ou les huiles fixes, sont caractérisées par des constitutions chimiques typiques, de telle sorte que leurs propriétés générales ont été connues bien avant que l'on en ait fait l'étude chimique.

Par analogie, on est conduit à penser que les résines végétales, qui sont regardées par les physiologistes comme des produits d'excrétion dus au métabolisme des plantes, doivent avoir, au point de vue de leur constitution, une base commune, ou que tout au moins les acides résiniques dérivant des plantes de même genre, ou même de même ordre, doivent avoir une constitution semblable. Prenant cette idée comme point de départ de leurs travaux, et comme introduction à l'étude des nombreux conifères de la Nouvelle-Zélande, les auteurs ont, pendant les quatre années qui viennent de s'écouler, cherché à établir la formule de constitution de l'acide abiétique.

Il faut remarquer tout d'abord que les ressemblances existant entre les acides résiniques sont assez rares, et justifient à peine la recherche d'une base commune de constitution. Néanmoins, les propriétés suivantes peuvent être considérées comme communes à ceux des acides résiniques qui ont été étudiés avec quelque soin.

1° Ils offrent, à un haut degré, le phénomène de la surfusion ; par refroidissement rapide, ils se solidifient en une masse vitreuse ou résineuse qui n'a pas de point de fusion défini. Ceci paraît être la propriété physique la plus caractéristique des résines.

2° Ils se comportent comme des composés non saturés de caractère carbocyclique, absorbant l'oxygène de l'air, principalement à l'état fondu, et donnant des dérivés nitrés quand on les traite par l'acide nitrique en solution froide dans l'acide acétique glacial.

3° Ils ne donnent pas d'éther sous l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, et par suite contiennent probablement des groupes substituants dans les deux positions ortho par rapport au groupe carboxylique.

4° Traités par l'acide iodhydrique, ils fournissent rapidement des hydrocarbures qui sont généralement regardés comme des diterpènes, bien qu'il n'ait été donné aucune preuve de leur caractère terpénique.

Dans le cas de l'acide abiétique, l'hydrocarbure résultant de l'action de l'acide iodhydrique est, en réalité, produit par l'élimination du groupe carbonyle, et non par sa réduction ; il en est probablement de même dans le cas des hydrocarbures obtenus par Vesterberg (*Berichte*, **1886**, p. 2174) et par Henry (*Trans.*, t. LXXIX, p. 1155, **1901**) dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide pimarique de diverses origines.

L'hydrocarbure résultant de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide abiétique correspond par ses propriétés physiques à celui que fournit la distillation de l'acide abiétique cristallisé, ainsi que celle de la colophane d'Amérique. Il paraît être identique au « colophène » que Deville (*Annales de Chimie et Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 66, **1840**) a isolé parmi les produits de distillation de la colophane ; mais ses propriétés diffèrent de celles du « colophène » qui, d'après le même auteur, résulte de la polymérisation de l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique (Deville, *loc. cit.*, et Henry, *loc. cit.*, p. 1156). Il convient de désigner plutôt par le nom d' « abiétène » l'hydrocarbure dérivé de l'acide abiétique, puisque depuis quelques années le terme de colophène est généralement appliqué au produit de condensation de l'essence de térébenthine.

L'abiétène $C^{18}H^{28}$ correspond, par sa densité et son indice de réfraction, au ditérébenthyle $C^{20}H^{30}$ de Renard (*C. R.*, t. CV, p. 865, **1887**). D'autre part, il est probablement identique au composé que Krœmer et Spilker (*Berichte*, t. XXXII, p. 2952, **1899**) ont obtenu en distillant la colophane sous pression, et que Krœmer (*Berichte*, t. XXXII, p. 3614, **1899**) regarde comme dérivant de l'acide abiétique par perte d'oxyde de carbone et de gaz carbonique. Les analyses de Krœmer et ses déterminations de poids moléculaire concordent avec la formule $C^{18}H^{28}$, mais il a admis que la substance analysée était d'une pureté douteuse, et n'a pas donné ses constantes physiques, à l'exception de son point d'ébullition, qui est de 330-350° (*Berichte*, t. XXXIII, p. 2267, **1900**).

La relation intime existant entre l'huile de résine et le rétène a été indiquée pour la première fois par Kelbe (*Berichte*, t. XI, p. 2174, **1878**), qui obtint du rétène en distillant l'huile de résine avec du soufre. On a supposé que ce rétène provient du tétrahydrorétène contenu dans l'huile de résine (*Berichte*, t. XXI, p. 553 Ref., **1888**). Bamberger et Strasser (*Berichte*, t. XXII, p. 3368, **1889**) ont indiqué que des rétènes hydrogénés sont, selon toute probabilité, les constituants normaux de l'huile de résine, tandis que Krœmer (*Berichte*, t. XXXVI, p. 647, **1903**) soutient que l'huile de résine est un rétène hydrogéné. Si l'idée de Krœmer est exacte, l'acide abiétique est probablement un acide décahydrorétène carboxylique ; conclusion à laquelle étaient déjà parvenus les auteurs avant que leur attention n'ait été attirée par son travail sur ce sujet.

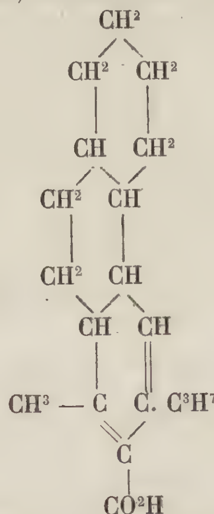
Le but principal du présent mémoire est de montrer que l'acide abiétique possède réellement la constitution ci-dessus mentionnée : les auteurs pensent l'avoir rempli en démontrant que l'acide abiétique est un acide abiétène-carboxylique, et que l'abiétène est un décahydrorétène.

Le premier point (l'acide abiétique est un acide abiétène-carboxylique) résulte de ce fait, que l'abiétène s'obtient à partir de l'acide abiétique par l'action de l'acide iodhydrique à 200° ; les gaz produits consistant, jusqu'à concurrence de 90 %, en oxyde de carbone, et leur volume correspondant approximativement à celui qu'exige l'élimination du groupe carboxyle dans l'acide abiétique.

Le second fait (l'abiétène est un décahydrorétène) est rendu hautement probable par cette observation, que l'abiétène soigneusement purifié fournit du rétène quand on le distille avec du soufre, et, de plus, que ce même carbure, réduit à 240° par l'acide iodhydrique et le phosphore, est remarquablement fluorescent, ayant la même composition et à peu près le même point d'ébullition que le dodécahydrorétène obtenu par Liebermann et Spiegel (*Berichte*, t. XXII, p. 780, **1889**) comme le produit ultime de la réduction du rétène par ces mêmes réactifs. Il importe de noter ici que, parmi les nombreux hydrocarbures polycycliques réduits par ces auteurs, le rétène est le seul qui n'ait pas donné de perhydrure.

A cette idée que l'acide abiétique est un acide rétène-carboxylique hydrogéné, on peut objecter que la constitution admise pour le rétène ne comporte pas la possibilité d'un acide carboxylique diorthosubstitué. Bamberger et Hooker (*Berichte*, t. XVIII, p. 1755, **1885**), à qui est due notre connaissance de la constitution du rétène, ont cependant bien spécifié que, dans le rétène, les groupes méthyle et isopropyle sont simplement supposés être dans la position para l'un par rapport à l'autre.

Les groupes alkyle dans l'acide abiétique, et par suite aussi dans le rétène, paraissent être en position méta : ceci est rendu à peu près certain par l'intéressante observation de Kelbe (*Berichte*, t. XVII, p. 1157, **1884**), que l'essence vive de résine est riche en métacymène. Si l'on admet qu'il est bien ainsi, la constitution ci-dessous figurée rendra bien compte de l'histoire chimique de l'acide abiétique :



En particulier, cette formule rend bien compte des faits suivants :

1° Relations de l'acide abiétique avec l'abiétène, le rétène, le fichtelite.

2° Présence de métacymène parmi les produits de sa distillation.

3° Présence d'acides trimellitique et isophtalique parmi les produits de son oxydation (Schreder, *Liebigs Annalen*, t. CLXXII, p. 94, **1874**).

4° Activité optique de l'acide abiétique, ne disparaissant pas quand le groupe carboxyle est éliminé.

5° Sa faible vitesse d'éthérification.

La question se pose maintenant de savoir si d'autres acides résiniques, provenant des conifères, peuvent aussi être regardés comme des dérivés du phénanthrène.

On peut hardiment s'imaginer que l'acide pimarique est l'homologue supérieur immédiat de l'acide abiétique, avec lequel il est fréquemment associé dans la nature, et dont on ne peut le séparer qu'avec difficulté.

De même, l'acide podocarpique, étudié par Oudemans, donne par distillation un hydrocarbure cristallin, le méthanthrène, qui est généralement considéré comme un méthylanthracène. Le point de fusion très bas (115°) de cet hydrocarbure, et la couleur jaune de son picrate, concordent d'une façon plus satisfaisante avec l'hypothèse, que ce corps est un méthylphénanthrène.

De même encore, l'acide rimuique (Easterfield et Aston, *Proceedings*, t. XIX, p. 190, **1903**) est certainement l'homologue inférieur de l'acide podocarpique : ces acides s'accordent étroitement par leur remarquable histoire chimique.

Les constitutions suivantes paraissent probables :

Acide rimuique $C^{16}H^{20}O^{3}$ = acide oxyméthylphénanthrènecarboxylique + $4H^2$.

Acide podocarpique $C^{17}H^{22}O^{3}$ = acide oxydiméthylphénanthrènecarboxylique + $4H^2$.

Acide abiétique $C^{19}H^{28}O^{2}$ = acide méthylisopropylphénanthrènecarboxylique + $5H^2$.

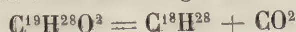
Acide pimarique $C^{20}H^{30}O^{2}$ = acide diméthylisopropylphénanthrènecarboxylique + $5H^2$.

Diverses questions de moindre intérêt ont aussi été soulevées durant les présentes recherches, parmi lesquelles on peut mentionner les suivantes.

Quand on distille la colophane sous pression réduite, on n'obtient pas d'anhydride isosylvique, comme l'ont annoncé Bischoff et Nastvogel (*Berichte*, t. XXIII, p. 1921, **1890**). Le distillat possède la composition de l'acide abiétique (ou sylvique), et, après cristallisation dans l'alcool, donne des cristaux d'acide abiétique ordinaire fondant à 160-165°.

La distillation de la colophane dans la vapeur surchauffée donne le même produit que la distillation sous pression réduite. Si l'on réalise cette opération sur une échelle industrielle dans un alambic à stéarine, les acides résiniques se condensent principalement dans les deux premiers tubes du réfrigérant, tandis que l'abiétène, plus volatil, ainsi que les produits de décomposition, se rendent dans le dernier tube, plus fortement refroidi.

Le dédoublement de l'acide abiétique en abiétène et gaz carbonique, d'après l'équation



$$C^{19}H^{28}O^{2} = C^{18}H^{28} + CO^{2}$$

se produit rapidement dans une cornue de fer, beaucoup plus lentement dans un récipient en verre. La différence est si marquée que, tandis que l'acide résinique est convenablement purifié par distilla-

tion dans une cornue de verre sous une pression inférieure à 100 millimètres, la même purification ne peut être obtenue, même sous une pression de 20 millimètres, en présence de fer métallique.

Morris (*Proceedings*, t. LXX, p. 102, **1889**) a émis des doutes sûr le fait annoncé par Kelbe, que l'hydrocarbure que fournit l'huile de résine par distillation avec du soufre n'est autre que le rétène. D'après Morris, la distillation de la colophane avec du soufre produit un hydrocarbure fondant à 84-85°. L'expérience a montré que la distillation de l'abiétène additionné d'un peu de soufre sous la pression atmosphérique, ou additionné de beaucoup de soufre sous pression réduite, fournit du rétène. Avec beaucoup de soufre sous la pression ordinaire, il se produit un hydrocarbure fondant à 86°, en même temps qu'un composé bouillant à environ 320° sous 30 millimètres, très peu soluble dans l'alcool chaud. Le composé fondant à 86°, associé à un composé à point d'ébullition très élevé, résulte de la distillation du rétène lui-même, chauffé avec du soufre sous pression atmosphérique.

Partie expérimentale.

Distillation de la colophane sous pression réduite ; non existence de l'anhydride isosylvique

D'après Bischoff et Nastvogel (*Berichte*, t. XXIII, p. 1921, **1890**), la colophane, distillée sous pression réduite, donne un anhydride isosylvique. L'expérience suivante montre que le produit de cette distillation consiste principalement en acide abiétique. 400 grammes de colophane d'Amérique (qualité N) ont été distillés dans un ballon à distiller ordinaire, sous une pression de 31 millimètres, et la portion passant à 270-290° (222 grammes) a été fractionnée 5 fois sous des pressions variant de 27 à 35 millimètres. L'analyse des produits successifs ainsi obtenus a donné des nombres s'accordant bien avec ceux qu'exige la formule de l'acide abiétique.

	Calculé		Trouvé				
	anhydride isosylvique	acide abiétique	1re distillat.	2e distillat.	3e distillat.	4e distillat.	5e distillat.
C . . .	81,9 %	79,16 %	79,8	78,8	78,7	78,8	78,9
H . . .	9,9 »	9,72 »	9,9	9,6	9,5	9,8	9,7

Le premier et le sixième distillat furent dissous dans l'alcool à 80° chaud : ces solutions, par refroidissement, ont déposé d'abondants cristaux ayant la forme caractéristique de l'acide abiétique, et fondant, après deux cristallisations, à 163-165°.

D'après Bischoff et Nastvogel, l'anhydride isosylvique se dissout à peu près complètement dans les alcalis caustiques, et donne par reprécipitation de l'acide isosylvique fondant à 61-63°. Le sixième distillat a été, en conséquence, dissous dans la potasse caustique diluée, avec laquelle il donne une solution claire. Après agitation avec de l'éther, qui extrait une petite quantité d'hydrocarbures, les dernières traces d'éther ont été éliminées par évaporation, et la solution alcaline froide à été précipitée par l'acide acétique dilué. Deux échantillons de l'acide ainsi précipité fondaient à 65-73° et à 67-80°. Le dernier fut dissous dans l'alcool à 80° chaud, duquel se séparèrent des tables triangulaires fondant à 160-165°.

Ces résultats ne comportent qu'une seule explication : l'acide abiétique précipité de sa solution dans les alcalis est amorphe, et son point de fusion, ainsi que cela arrive d'habitude, est plus bas que celui de la forme cristallisée de la même substance.

La colophane, purifiée par distillation comme ci-dessus, est une substance d'une couleur ambrée très claire. Rapidement refroidie, elle se fige en une résine qui ne cristallise pas, même après trois ans de repos (1). Elle n'a pas de point de fusion défini ; fondue et conservée pendant 24 heures à une température un peu supérieure à celle qui correspond à sa fusion complète, elle se prend en une masse de cristaux.

En distillant la colophane sous pression réduite, on peut obtenir l'acide abiétique à un état suffisant de pureté relative. Cependant, pour préparer de grandes quantités d'acides résiniques volatils, on a eu recours à la distillation dans la vapeur surchauffée, procédé breveté par Hunt et Pochin en 1858.

Distillation de la colophane dans la vapeur surchauffée

De la colophane (1655 livres) a été introduite dans un alambic à stéarine de trois tonnes et l'on a fait passer un courant de vapeur surchauffée à travers la masse fondue. Quand la température de l'alambic a atteint 268°, un distillat huileux a commencé à passer dans le premier tube du réfrigérant. La majeure partie de la résine a distillé entre 300° et 310° ; entre ces limites, le distillat reçu dans les deux premiers tubes était pratiquement incolore, et ce solidifiait par refroidissement en une résine dure et cassante. Au dessus de 310°, le distillat commence à prendre une couleur plus foncée ; en même temps, il devient moins abondant, et la distillation s'arrête quand la température atteint 330°. Durant toute l'opération, les produits reçus dans le troisième, le quatrième et le cinquième tube étaient opaques et ne durcissaient pas par refroidissement. Les rendements ont été les suivants : 63 % de distillat dur, cristallisable par refroidissement lent, et 26 % de distillat mou, contenant 20 % d'huile de résine.

L'examen de ces produits est encore en cours.

(1) Observation faite sur un échantillon préparé et analysé en septembre **1900**.

Abiétène

Dans la redistillation de la colophane, il se forme une petite quantité d'un hydrocarbure huileux, même dans le cas où la pression est réduite à 11 millimètres ; au-dessus ne 100 millimètres de pression, la quantité de cette huile est si grande que le distillat ne se solidifie plus par refroidissement. La formation de cette huile a été signalée par Bischoff et Nastvogel, qui l'ont considérée comme étant probablement un diterpène, peut-être identique au colophène. La formule de structure proposée par ces auteurs montre qu'ils considèrent cet hydrocarbure comme la substance mère d'où l'acide isosylvique dérive par oxydation. Il paraît plus probable que l'hydrocarbure dérive de l'acide par simple élimination de gaz carbonique, et cette hypothèse est confirmée par cette observation, que cet hydrocarbure s'obtient beaucoup plus facilement quand on distille la colophane dans une cornue en fer que dans un appareil en verre.

36 grammes d'acide abiétique cristallisé ont été mélangés à une petite quantité de limaille de fer, et lentement distillés dans un ballon de Ladenburg à quatre boules, sous une pression de 30 millimètres. La température de la boule supérieure atteignit promptement 210-220°, et il passa à la distillation une huile visqueuse, faiblement fluorescente. Après trois heures de chauffe, le contenu du ballon était devenu si visqueux (par suite de la formation de cétones ?), que la distillation ne peut plus être continuée sans décomposition. Le produit distillé qui représentait alors 44 % du poids d'acide abiétique employé, fut débarrassé des acides libres par la soude caustique, puis distillé sur du sodium La presque totalité passait entre 210 et 215°, sous 19 millimètres de pression ; dans une redistillation sous 82 millimètres, la majeure partie bouillait à 247-250°.

	Calculé pour $C^{18}H^{23}$	Trouvé
C.	88,5 %	88,3 %
H.	11,5 »	11,7 »

Le poids moléculaire, déterminé par M. P. W. Robertson en solution phénolique, est de 244 ou 249, en prenant la valeur 72 (Eykman) pour la constante cryoscopique du phénol ; calculé pour $C^{18}H^{28}$, 244.

Il n'a pas été observé d'autres produits volatils de la distillation, à l'exception de quelques gouttes d'eau peu colorée, bien qu'un second récipient entouré d'un mélange réfrigérant fut resté fixé à l'appareil distillatoire pendant toute l'opération.

L'abiétène a été aussi obtenu facilement par distillation de la colophane dans une cornue de fer munie d'une colonne à fractionner, sous une pression de 15-35 millimètres, à une température de 215-230°, La composition du distillat fut alors la suivante :

Acide inaltéré	14,0 %
Huile, bouillant à 241-250° sous 85 mm.	8,3 »
» » 250-253 »	63,7 »
» » 256-272 »	7,0 »
Résidu	3,9 »
Perte	3,1 »
	100,0 %

La portion bouillant à 250-253° fut plusieurs fois redistillée sur du sodium, et les produits de diverses préparations donnèrent les résultats analytiques ci-après :

	Calculé pour $C^{18}H^{28}$	Trouvé		
C.	88,5 %	88,3	88,2	88,6
H.	11,5 »	11,1	10,9	11,2

De même, l'abiétène peut être facilement obtenu par distillation lente dans une cornue de verre sous la pression atmosphérique, et par plusieurs fractionnements, sous pression réduite, du mélange complexe ainsi obtenu. Le tableau suivant montre que l'abiétène obtenu par ces diverses méthodes est bien le même hydrocarbure :

	Origine de l'abiétène			
	Acide abiétique cristallisé	Colophane dans une cornue de fer sous 15-35 mm. de pression	Colophane dans une cornue de verre sous 775 mm. de pression	Colophane par distillation dans un courant de vapeur
Densité (à 18°-19°)	0,9728	0,9727	0,976	0,975
Indice de réfraction (appareil Abbe).	1,534	1,538	1,539	1,529
Point d'ébullition.	247°-250° (82 mm)	199°-200° (13 mm.)	253°-255° (82-85 mm.)	340°-345° (760 mm.)

L'abiétène préparé par distillation de la colophane dans une cornue de fer présentait un pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = 92°,9$$

Exposé à l'air en couche mince, l'abiétène absorbe rapidement environ 9 % de son poids d'oxygène, avec un grand accroissement de viscosité. Avec la chaux éteinte humide, cet hydrocarbure forme une graisse ; il rappelle à ce point de vue l'huile de résine commerciale, dont il est sans doute un constituant important.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide abiétique

Les expériences suivantes démontrent que l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide abiétique ne donne pas lieu à la formation d'un terpène, mais qu'il en résulte de l'abiétène, par élimination du groupe carboxyle :

1° 5 grammes d'acide abiétique recristallisé ont été chauffés avec 20 centimètres cubes d'acide iodhydrique fumant, pendant six heures à 210-230°. L'hydrocarbure qui en résulte distille presque entièrement entre 245 et 255° sous 84 millimètres de pression, et donne à l'analyse C = 88,2 ; H = 10,9. Sa densité est 0,962 ; son indice n_D, 1,532. Tous ces nombres concordent bien avec ceux qui ont été indiqués pour l'abiétène.

2° 2 grammes d'acide abiétique ont été chauffés avec 10 centimètres cubes d'acide iodhydrique fumant à 200-210°, pendant deux heures, dans un tube scellé, dans lequel la pression avait été préalablement réduite à 20 millimètres. Les gaz formés furent recueillis sur l'eau et analysés, sans que l'on tienne compte de leur solubilité. Le volume corrigé de ces gaz fut de 143 centimètres cubes ; ils contenaient 80,6 % d'oxyde de carbone et 8,8 % de gaz carbonique, soit 89,4 % de gaz dérivant d'un groupe carboxyle : cette proportion correspond à plus de 80 % du volume des oxydes du carbone pouvant théoriquement être fournis par 2 grammes d'acide abiétique.

Dans une expérience strictement comparable à la précédente, mais où l'acide iodhydrique était remplacé par de l'acide chlorhydrique de force équivalente, on n'a obtenu que quelques centimètres cubes de gaz.

Dihydroabiétène

10 grammes d'abiétène fraîchement rectifié ont été réduits par l'acide iodhydrique et un excès de phosphore à 220-240° pendant quatre heures. Le produit ainsi obtenu était un hydrocarbure incolore, doué d'une belle fluorescence bleue, bouillant principalement entre 330 et 340° de densité 0,933 et d'indice n_D = 1,522. Son analyse justifie l'hypothèse que ce composé est le dihydroabiétène :

	Calculé pour $C^{18}H^{30}$	Trouvé
C	87,8 %	87,7 %
H	12,2 »	12,3 »

L'hydrocarbure que Liebermann (*Berichte*, t. XVII, p. 1885, **1884**) a obtenu en réduisant l'acide sylvique (abiétique) par l'acide iodhydrique et le phosphore, bouillait à 320-330°, et donnait, comme moyenne de deux analyses, les nombres C = 87,5 % ; H = 12,4 %.

D'après Liebermann et Spiegel (*Berichte*, t. XXII, p. 780, **1889**), le dodécahydrorétène bout à 336° et possède une belle fluorescence bleue ; il est très probable que le dihydroabiétène et le dodécahydrorétène sont identiques. Contrairement à l'abiétène, son dérivé dihydrogéné ne paraît pas augmenter de poids, ni de viscosité, quand il est exposé à l'air en couche mince pendant 48 heures.

Production de rétène a partir de l'abiétène

D'après Kelbe (*Berichte*, t. XI, p. 2174, **1878**), l'huile de résine, distillée avec du soufre, donne du rétène. Morris (*loc. cit.*), d'autre part, a annoncé que la distillation de la colophane avec du soufre donne un hydrocarbure fondant à 84-85°, différent du rétène. Tout récemment, Vesterberg (*Berichte*, t. XXXVI, p. 4200, **1903**) a fait l'intéressante observation que l'acide abiétique donne du rétène quand on le distille avec la moitié de son poids de soufre sous pression réduite. Les observations qui vont suivre présenteront sans doute quelque intérêt en présence de l'apparent désaccord de ces auteurs.

1° 10 grammes d'abiétène, chauffés avec le tiers de leur poids de soufre jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé, puis distillés sous la pression atmosphérique, ont donné un distillat visqueux, de couleur foncée, qui fut ensuite redistillé sous pression réduite (80 millimètres). La portion bouillant à 260-280° se solidifiait par refroidissement ; après trois recristallisations dans l'alcool, elle fondait à 97-99° ; mêlée enfin, par parties à peu près égales, à du « rétène puriss. » de Merck, elle n'en modifiait pas sensiblement le point de fusion.

2° De l'abiétène (65 grammes), chauffé avec les deux tiers de son poids de soufre (quantité théoriquement nécessaire pour passer, par oxydation, de l'abiétène au rétène), a donné 26,5 gr. de distillat, cristallisant par refroidissement. La rectification de ce produit sous pression réduite a donné les fractions suivantes :

1re fraction	2,7 gr.,	bouillant à	250°-280°	sous 87 mm.
2e »	14,8 »	»	260°-290°	» 70 »
3e »	7,5 »	»	290°-360°	» 70 »

La portion la plus volatile ne se solidifiait pas par refroidissement. La fraction moyenne cristallisait facilement ; après deux recristallisation dans l'alcool, elle fondait à 86°, et ce point de fusion n'était pas altéré par une sublimation suivie d'une recristallisation dans l'alcool. Le produit sublimé subit faci-

lement la surfusion, est tout à fait incolore et ressemble d'une façon surprenante au rétène par son aspect et sa solubilité dans l'alcool ; il paraît aussi avoir la même composition.

	Calculé pour $C^{18}H^{18}$	Trouvé
C	92,3	92,26
H	7,7	7,67

La troisième fraction est peu soluble dans l'alcool bouillant, et n'a pas été l'objet d'un examen plus approfondi.

3° 10 grammes d'abiétène, chauffés avec la moitié de leur poids de soufre jusqu'à ce que la température atteigne 250°, puis distillés sous une pression de 27 millimètres, ont donné une quantité considérable de distillat bouillant à 230-260°, et une fraction moins abondante passant de 260 à 320°. La fraction la plus volatile fut deux fois recristallisée dans l'alcool, et donna des cristaux fondant à 98-99°, dont l'identité avec le rétène laissait peu de doutes.

Il paraît possible que la formation d'un hydrocarbure fondant à 86°, et d'une substance bouillant au-dessus de 290° sous 70 millimètres, résulte de l'action du soufre sur le rétène formé tout d'abord. Les résultats de l'expérience suivante fournissent un appui solide à cette manière de voir.

10 grammes de rétène (Merck) ont été distillés avec 2 grammes de soufre sous la pression atmosphérique, et le distillat été fractionné sous pression réduite. On a obtenu une fraction à point d'ébullition élevé, peu soluble dans l'alcool, en même temps qu'une grande quantité d'un distillat relativement volatil. Ce dernier consistait principalement en rétène inaltéré, fondant à 97-99°, mais l'eau mère de sa recristallisation donnait une petite quantité d'un hydrocarbure ayant un point de fusion constant à 86°.

Les réactions exercées par le soufre sur le rétène et sur l'abiétène mériteraient d'être examinées de plus près, mais, Vesterberg ayant annoncé qu'il étudie l'action du soufre sur la classe entière des résines et diterpènes, les auteurs ne comptent pas poursuivre leurs recherches dans cette direction.

Les auteurs font remarquer que les observations rapportées dans ce Mémoire ne prêtent point leur appui à l'idée populaire que l'acide abiétique est un produit d'oxydation des terpènes. Ils se hasardent à suggérer que les terpènes jouent le rôle de solvants pour l'élimination des résines des tissus végétaux, et que c'est là la véritable explication de la constante association de ces deux classes de composés.

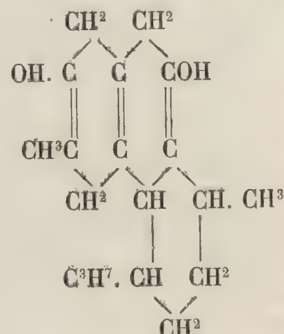
Pour conclure, les auteurs expriment leurs remerciements à MM. John Newton et fils, de l'usine de savons de Kaiwarrawarra, et aux directeurs et employés de la New Zealand Candle C°, pour l'aide obligeante qu'ils ont donnée à leurs recherches sur la distillation industrielle de la colophane dans la vapeur surchauffée.

Contribution à l'étude de la constitution de l'acide abiétique.

Par **M. H. Endemann.**

(*American chemical Journal*, t. XXXIII, p. 523-534 ; juin **1905**.)

La relation existant entre l'acide abiétique et le rétène a été mise en évidence par Tschirch et Studer (1), qui ont proposé pour l'acide abiétique la formule :



D'après cette formule, l'acide abiétique doit contenir deux groupes hydroxyles et non un groupe carboxyle, comme on le croyait autrefois. La position des groupes méthyle est, il est vrai, arbitraire. D'autre part, en ce qui concerne l'objet principal du travail de ces deux savants, la relation entre l'acide abiétique et le rétène, ils n'en fournissent aucune preuve expérimentale, mais ils indiquent simplement que le rétène se trouve, comme résine fossile, dans le sol des vieilles forêts de pins.

A. Vesterberg (2), faisant un pas de plus, a préparé le rétène à partir de l'acide abiétique, par distillation avec du soufre.

Ces deux faits indiquent bien l'existence d'une relation entre l'acide abiétique et le rétène ou les autres dérivés du phénanthrène ; mais il reste à établir, même après mes propres recherches, si le troisième cycle du noyau phénanthrène existe originairement dans l'acide abiétique, ou s'il s'y forme par l'union de deux chaînes aliphatiques, soit pendant la longue période de temps qu'exige la production du rétène dans le sol, soit même par suite de la réaction violente exercée par le soufre dans la réaction de Vesterberg. Pour le moment, je me

(1) Tschirch et Studer. — *Moniteur Scientifique*, 1er août **1904**, p. 590.
(2) Vesterberg. — *Moniteur Scientifique*, 1er juin **1904**, p. 443.

bornerai à exposer mes résultats en conservant, en ce qui concerne ce dernier point, la formule généralement admise.

L'acide abiétique contient un groupe carboxyle

L'acide abiétique, chauffé à 160°, en tube scellé, avec un excès d'anhydride acétique, donne une huile qui peut être débarrassée d'acide et d'anhydride acétique par un traitement prolongé à l'eau, dans laquelle elle est insoluble.

Cette huile a été saponifiée par la potasse alcoolique, et le produit résultant a été distillé avec de l'acide phosphorique et de la vapeur, dans l'appareil que j'ai précédemment décrit (1), en vue de la récupération de l'acide acétique combiné.

Dans les conditions de l'expérience, l'acide abiétique est légèrement volatil, de sorte qu'il est nécessaire de connaître la valeur acide de cette portion volatile, que l'on détermine par des expériences préliminaires. En retranchant la valeur ainsi obtenue, j'ai trouvé que 1 gramme d'acide abiétique se combine à une quantité d'acétyle suffisante pour former 0,207 gr. d'acide acétique, c'est-à-dire 1 molécule d'acide acétique par molécule d'acide abiétique.

Ceci permet de conclure que l'acide abiétique est réellement un acide, et qu'il ne peut contenir les deux groupes hydroxyles proposés par Tschirch et Studer.

Oxydation de l'acide abiétique par l'acide permanganique en liqueur acide

L'acide abiétique a déjà été soumis à des réactions d'oxydation, mais, en général, les produits ainsi obtenus ont été le résultat d'une décomposition plus ou moins avancée. C'est ainsi qu'il a été annoncé que l'acide abiétique donne, avec le permanganate de potassium, du gaz carbonique, de l'acide formique et de l'acide acétique, tandis qu'avec l'acide chromique on obtient principalement de l'acide acétique avec un peu d'acide trimellitique.

Le permanganate de potassium, en solution fortement alcaline, agit moins vigoureusement ; il a fourni à Mach un acide de formule $C^{10}H^{16}O^{3}$, dénotant ainsi une notable simplification de la molécule originale.

En opérant en liqueur acide, on est assuré d'obtenir, dans certaines conditions, des produits de composition définie, s'écartant moins du type original.

Dans ce but, on a transformé 10 parties d'acide abiétique en sel de sodium, par chauffage avec la quantité équivalente d'une solution de soude caustique. D'autre part, 15 parties de permanganate de potassium ont été dissoutes dans une quantité d'eau suffisante pour que, après refroidissement par de la glace, le tout reste dissous ; on a ajouté à cette liqueur une quantité équivalente d'acide sulfurique. La solution abiétique a été diluée au même volume que l'autre, et les deux liqueurs, soigneusement refroidies par de la glace, ont été rapidement mélangées. Le mélange devient d'abord tout à fait épais, par suite de la séparation d'une partie de l'acide abiétique, puis il redevient rapidement plus fluide, en même temps qu'il se sépare du peroxyde de manganèse.

La quantité de glace introduite dans le mélange doit être suffisante pour le maintenir froid pendant quelque temps, malgré la chaleur dégagée par la réaction. On laisse l'oxydation se poursuivre jusqu'à ce que l'acide permanganique soit complètement détruit.

On ajoute alors un petit excès de carbonate ou d'hydrate de sodium, et l'on chauffe le tout à l'ébullition. Les oxydes de manganèse insolubles sont séparés par filtration, et l'on évapore la liqueur obtenue.

Après une concentration suffisante, on obtient, par l'action des acides, la précipitation d'une masse résineuse. En concentrant le liquide surnageant, on obtient encore plus de cette résine. Pendant cette évaporation, la solution émet une odeur ressemblant à celle des acides gras inférieurs.

Le précipité résineux a un goût très nettement amer ; on a trouvé qu'il consiste en deux acides, séparables grâce à la différence de leurs solubilités et de celles de leurs sels.

Une séparation incomplète peut être obtenue en traitant la masse par le benzène, qui, s'il n'est pas en trop grand excès, dissout la presque totalité de l'un des constituants (doué d'un goût amer très intense) ; le résidu contient l'autre acide, dont l'amertume est beaucoup moindre.

La séparation peut être achevée par ébullition du résidu avec de l'hydrate de baryum en excès, refroidissement et filtration. Le filtrat est concentré au bain-marie ; quand le sel commence à se séparer à la surface du liquide, on refroidit, on filtre et finalement on évapore à sec. Ceci fournit le sel de baryum de l'acide le moins soluble dans le benzène.

Le même acide peut aussi être obtenu, pratiquement exempt de l'autre, par des extractions répétées du précipité résineux par le benzène, dissolution du résidu dans un alcali, ébullition pour chasser le benzène et reprécipitation de l'acide libre. Cette élimination du benzène par ébullition est nécessaire, parce que l'acide, bien que à peine soluble dans le benzène, est lui-même un bon solvant pour ce corps, et le retient avec ténacité. Cette affinité pour les solvants est peut-être la raison qui m'a empêché d'obtenir, dans la plupart des dissolvants usuels, cet acide à l'état cristallisé. J'ai pu, cependant, l'obtenir en petits cristaux par la lente évaporation de sa solution aqueuse, la condition la plus favorable paraissant être d'opérer à basse température. Ses cristaux forment généralement des masses arborescentes.

D'autres dissolvants, comme l'épichlorhydrine, certains éthers, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, abandonnent l'acide à l'état amorphe, probablement pour la raison donnée ci-dessus. Un chauffage prolongé, à des températures très supérieures au point d'ébullition du solvant, est nécessaire en général pour éliminer les dernières traces de ce dernier. L'acétone abandonne

(1) *Industrial Record*, **1875**. — *American Chemist*, février **1876**.

l'acide pur à l'état microcristallin. L'alcool concentré ne peut être employé comme solvant à cause de la facilité avec laquelle il s'unit à l'acide pour donner un éther, même à la température ordinaire. Ceci est rendu évident par ce fait, qu'une solution alcoolique de l'acide exige d'autant moins de soude pour sa neutralisation, qu'elle est préparée depuis plus longtemps. Deux heures, à la température ordinaire, suffisent pour abaisser de 50 °/₀ l'équivalent apparent de l'acide. Une solution dans l'acétone, au contraire, peut être employée pour la détermination acidimétrique de l'équivalent de l'acide. Il est insoluble dans l'éther de pétrole, et peut être précipité par lui de ses dissolutions dans n'importe quel solvant ; on peut aussi l'obtenir exempt de tout autre solvant, et débarrassé de l'acide abiétique non transformé, en le traitant par l'éther de pétrole dans l'appareil de Soxhlet.

Le second acide est aussi insoluble dans l'éther de pétrole, mais ils se dissolvent tous les deux, à un certain degré, dans l'éther de pétrole contenant en solution certaines résines, ou des terpènes, ou des matières grasses. Après avoir été précipité et lavé, dans l'appareil de Soxhlet, à l'éther de pétrole pendant un temps considérable, l'acide forme une masse granuleuse semblable à du sable.

Les bases avec lesquelles l'acide est combiné ne peuvent être éliminées que difficilement. Après dessiccation dans l'air, il fond à 80°, perd 1 molécule d'eau, et fond de nouveau à 111°-113°.

L'analyse d'un échantillon, non entièrement exempt de cendres, a donné des nombres (A) concordant bien avec la formule $C^{16}H^{24}O^{4}$. Il en est de même de la moyenne (B) de 6 analyses, effectuées sur des échantillons ultérieurement préparés :

	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{4}$	Trouvé A	Trouvé B
C	68,57 °/₀	68,29 °/₀	68,59 °/₀
H	8,64 »	8,54 »	8,56 »

D'après cette formule, cette substance a été produite à partir de l'acide abiétique par perte de $C^{3}H^{4}$ et addition de O^{2}. C'est un acide bibasique dont l'équivalent, déterminé par titrage en solution acétonique, est 139 (calculé 140) : Ceci correspond au poids moléculaire 280 = $C^{16}H^{24}O^{4}$. Il forme un composé huileux diacétylé, dans lequel l'acide acétique a été dosé.

En solution alcoolique bouillante, cet acide donne un précipité par l'acétate de plomb. La proportion du plomb dans ce précipité n'est pas constante, même si l'on prend des échantillons provenant d'une même préparation : Ceci tient peut-être à ce que l'acide a beaucoup d'affinité pour l'alcool et forme, en partie, un éther acide, dont le sel de plomb se mêle au sel neutre de l'acide. La formule $C^{16}H^{22}O^{4}Pb$ exige 42,68 °/₀ de plomb ; trouvé 41,40, 39,04, 36,69 et 36,40 °/₀.

L'acide, séparé de son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, contient toujours beaucoup de soufre, de sorte que ce procédé ne peut être recommandé pour sa purification.

L'acide est facilement soluble dans l'eau de baryte, même dans le rapport de 1 molécule $Ba(OH)^{2}$ pour 2 molécules d'acide. A l'ébullition, cette solution donne un précipité ; abandonné à l'évaporation spontanée, elle fournit une masse gommeuse.

Si l'on emploie un excès de baryte (plus de 1 molécule par molécule d'acide), et si l'on porte à l'ébullition, il ne se fait pas de précipité, même après élimination de l'excès de baryte. La liqueur, par évaporation lente, fournit des cristaux qui présentent, au microscope, l'aspect de courtes colonnes, réunies en masses arborescentes. Après dessiccation à 90°-95°, ces cristaux perdent $3H^{2}O$ à 105°. Ils contiennent 33,06 °/₀ de baryum (calculé 33,07 °/₀).

Le second acide se retrouve dans la solution benzénique, mêlé à une petite quantité du premier acide. Il contient un atome d'oxygène de moins que le précédent, c'est-à-dire qu'il contient le groupe aldéhydique CHO à la place de $CO^{2}H$. C'est le produit dominant de l'attaque de l'acide abiétique par l'acide permanganique, si l'on emploie ces deux corps dans les proportions indiquées plus haut. Il réduit rapidement les solutions alcalines des sels d'argent, et donne aussi, avec le réactif de Schiff, la réaction des aldéhydes. Le sel de baryum est peu soluble et peut être employé pour la purification de l'acide. Le sel de plomb est soluble dans l'alcool, s'il est préparé en solution alcoolique bouillante, comme il a été dit plus haut.

Pour sa purification finale, l'acide est dissous dans le benzène, précipité, et finalement lavé à l'éther de pétrole dans l'appareil de Soxhlet. On l'obtient généralement à l'état amorphe, la raison de ce fait étant probablement la même que pour l'autre acide. Sa solution acétonique l'abandonne sous forme d'une masse cristalline. Je n'ai pas encore pu obtenir de sels cristallisés de cet acide ; c'est cependant bien un individu chimique, car ses analyses montrent invariablement que c'est une matière uniforme, et sa précipitation fractionnée n'a jamais fourni de différences suffisantes pour suggérer l'idée d'un mélange.

L'acide dicarboxylique décrit en premier lieu est très soluble dans l'eau, de sorte que l'acide résineux que l'on obtient en évaporant la solution dont a été précipité le mélange brut des résines, est presque entièrement formé d'acide dicarboxylique.

L'acide aldéhydique est très peu soluble dans l'eau, et se trouve ainsi être intermédiaire entre l'acide dicarboxylique et l'acide abiétique, qui n'y est pas tout à fait insoluble.

Pour l'analyse, l'acide aldéhydique a été séché à 100°, température à laquelle il paraît déjà avoir une certaine tendance à donner l'anhydride.

	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{3}$	Trouvé I	Trouvé II
C	72,66	72,72	72,95
H	9,17	9,00	9,01

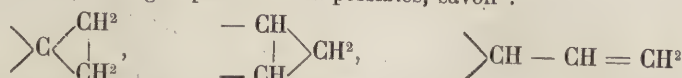
Séché à 100° pendant plusieurs heures, il donne

	Calculé pour l'anhydride	Trouvé
C	75,36	74,11
H	9,11	9,15

L'équivalent de l'acide a été déterminé par titrage dans l'acétone. Son point de fusion est facilement modifié par les impuretés : bien purifié, il fond à 188°.

Les résultats précédents montrent que l'acide abiétique contient une chaîne latérale C^4H^5, ou plutôt $— CH = C^3H^4$. Sous l'influence des oxydants, la double liaison est rompue, et le groupe CH se transforme en CHO ou CO^2H.

Pour le complexe C^3H^4, trois groupements sont possibles, savoir :



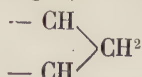
Récemment, Tschirch et Studer ont annoncé qu'ils avaient pu, à grand peine, séparer trois acides abiétiques. α, β, et γ, dont les deux derniers ont une forte tendance à se transformer en acide α (1).

Le plus instable de ces corps doit correspondre à la formule $= CH — CH = CH^2$, et l'on conçoit aisément comment, sous l'influence de la chaleur, il peut se condenser en l'un ou l'autre de ses deux isomères ; tandis qu'il est moins vraisemblable que ces derniers, une fois formés, changent spontanément de constitution.

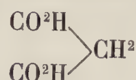
Quoi qu'il en soit, si ces trois corps ont des relations si étroites, je penserais volontiers que les trois groupements coexistent dans la résine commerciale.

En vue de vérifier plus complètement les résultats et conclusions ci-dessus, j'ai cherché à constater ce que devient le groupe C^3H^4 qui a été éliminé de l'acide abiétique. Partant d'un échantillon d'acide abiétique, préparé en saturant une solution alcoolique de colophane par de l'acide chlorhydrique et récoltant l'acide cristallisé, je l'ai oxydé par la méthode indiquée ci-dessus, en recueillant l'eau-mère provenant de la précipitation des acides bruts. Cette eau-mère, concentrée, a d'abord fourni un dépôt cristallin de sulfate. Le résidu sirupeux a ensuite été examiné au point de vue des composés qu'il pouvait contenir. Après une série d'essais infructueux, j'ai constaté que, en traitant ce résidu par le chlorure de calcium en excès, et en séparant par filtration le sulfate de calcium formé, on obtient un filtrat donnant par ébullition un abondant précipité. Celui-ci a été parfaitement lavé, puis séché, puis analysé : il contenait 31,12 % d'oxyde de calcium. Il a alors été mis en suspension dans l'eau, et additionné d'acide oxalique en quantité équivalente à la proportion de chaux ainsi trouvée. Le liquide filtré fut ensuite évaporé à sec, et le résidu fut enfin extrait par l'éther : l'évaporation spontanée de la solution éthérée ainsi obtenue fournit, sous forme de longues aiguilles, l'acide résultant de l'oxydation du groupe C^3H^4.

D'après le dosage du calcium ci-dessus indiqué, j'ai supposé que cet acide était l'acide malonique. En vue de vérifier cette hypothèse, je l'ai transformé en composé diacétylé, qui fut chauffé quelque temps dans un bain de paraffine, un peu au-dessus de 100°. Le résidu devint jaune, et, dissous dans l'acide acétique, donna une solution jaune possédant la fluorescence vert jaunâtre caractéristique. Cet acide est donc bien, d'après cela, l'acide malonique ; il résulte de l'oxydation du noyau



contenu dans l'acide cristallisable, noyau qui est transformé en



Si l'on part de la colophane commerciale, il se forme aussi de l'acide malonique, mais en moindre quantité. Si l'on emploie plus de permanganate qu'il n'a été dit plus haut, l'acide malonique peut disparaître entièrement, ce qui montre que cet acide est détruit à son tour par l'acide permanganique.

Une expérience comparative, faite avec de l'acide malonique, a montré que cet acide est facilement oxydé par l'acide permanganique libre. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique.

L'étude de cette réaction n'a pas été poussée plus loin ; néanmoins, outre l'acide malonique, il a été constaté qu'elle fournit encore :

1° Des acides sirupeux ;

2° Une substance neutre, d'odeur aromatique, qui, pas plus que les acides ci-dessus, n'a pu être identifiée jusqu'à présent ;

3° Un acide volatil, formant environ 2 % du total, et constitué principalement par de l'acide acrylique (vive absorption de brome avec formation d'un produit d'addition bromé, cristallisant en grandes tables hexagonales).

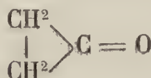
Quand tous ces corps auront été déterminés, ils conduiront éventuellement à la connaissance de la constitution des acides isomériques, en fixant la position des atomes dans le groupe C^3H^4.

(1) Tschirch et Studer. — *Moniteur Scientifique*, 1er août **1904**, p. 582.

Je considère comme possible que, dans la térébenthine naturelle, la colophane contienne le groupe



susceptible de donner de l'acide acrylique et que le traitement subséquent, nécessaire pour la séparation de cette colophane et du terpène commercial, donne lieu à la condensation de ce groupe, soit en celui qui correspond à l'acide malonique, soit peut-être aussi en un autre, correspondant à une cétone



Je ne suis pas prêt, pour le moment, à discuter ces questions, mais j'espère pouvoir le faire ultérieurement. Considérant, maintenant, l'influence du résultat de ces recherches sur la formule de l'acide abiétique, et en admettant, conformément à l'opinion générale, que l'acide abiétique est un dérivé du rétène, la formule de cet acide doit s'écrire comme il suit :

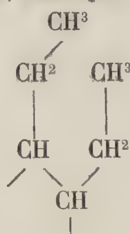
```
                 CH²
                /   \
             CH²     CH²
              |       |
             CH      CH²
            /   \   /
         CH²     CH
          |       |
         CH²     CH            CH
            \   /   \         /  \
             CH      CH — CH  |   CH²
             |       |        \  /
     CO²H. CH      CH²         CH
                \   /
                 CH²
```

Les positions que j'ai choisies pour ces deux chaînes latérales sont celles qu'indique la relation de l'acide abiétique avec le rétène, la formule adoptée pour ce dernier corps étant celle de Bamberger et Hooker. L'acide abiétique sera, d'après cela, un dérivé du phénanthrène perhydrogéné, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe carboxyle, et un autre par le groupe C^4H^5.

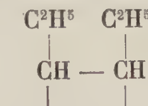
Dans cette hypothèse, les deux acides résiniques formés par oxydation seraient l'acide tétradécahydrophénanthrénal-carboxylique $C^{16}H^{24}O^3$, et l'acide tétradécahydrophénanthrène-dicarboxylique $C^{16}H^{24}O^4$.

Des acides de formule $C^{20}H^{30}O^2$ contiendraient probablement la chaîne latérale C^4H^7, et donneraient par oxydation de l'acide propionique. Durant la première période de leur production, ces acides ne sont qu'en partie à l'état libre. Une autre portion est sous forme d'anhydride mixte, dont l'hydrolyse fournit les acides libres, en donnant, d'une part, les acides résineux décrits plus haut, et, d'autre part, l'acide malonique et les corps qui l'accompagnent.

Il est possible, d'autre part, que l'acide abiétique ne soit pas aussi étroitement relié au phénanthrène, qu'il ne contienne pas tous les cycles indiqués dans la formule ci-dessus, mais qu'il contienne, au contraire, des chaînes ouvertes, telles que



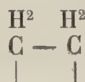
ou



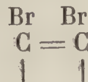
il est nécessaire dès lors de considérer comme nécessaire l'existence d'une double liaison entre deux des atomes de carbone.

L'acide abiétique est peu propre à l'étude de cette question, à cause de la double liaison existant déjà dans la chaîne latérale ; mais il n'en est plus de même si l'on s'adresse à l'acide dicarboxylique. Cet acide bibasique a été dissous dans le chloroforme et traité par un excès de brome (3 parties en poids pour 2 parties d'acide). Après deux jours de repos à froid, l'acide bromhydrique qui s'est formé a été éliminé par lavage à l'eau, et dosé, tandis que l'acide contenu dans le chloroforme était récupéré par évaporation.

J'ai trouvé ainsi que 2 atomes de brome ont été fixés par l'acide dicarboxylique, et que 4 molécules d'acide bromhydrique ont pris naissance. La réaction n'est donc pas seulement une substitution, mais aussi une condensation entre 2 atomes de carbone entre lesquels s'établit une seconde liaison, le groupe



donnant



Cette expérience n'est pas absolument convaincante, mais, jusqu'ici, il n'a pas été indiqué de faits incompatibles avec la formule proposée.

Les nombreuses particularités que présentent, dans leurs réactions et propriétés, les substances dérivées de la colophane, doivent frapper tous ceux à qui elles sont familières, comme présentant des ressemblances marquées et suggérant d'étroites relations avec les principes amers du houblon. D'autres

analogies ont été observées dans leur action comme agents de conservation, particulièrement en ce qui concerne la destruction des organismes de la fermentation acétique ou lactique. L'acide humulique et mon acide dicarboxylique ont des compositions qui diffèrent l'une de l'autre de CH^4, ce qui suggère l'existence d'un cycle pentagonal muni d'une double liaison (déjà mis en évidence par Lintner et Schnell [1]), à la place d'un cycle hexagonal. Je compte revenir ultérieurement sur ce point.

En terminant, je dois signaler l'aide industrieuse que m'a apportée dans ces recherches mon assistant, M. John W. Paisley, auquel j'adresse ici mes sincères remerciements.

Depuis l'impression de ce Mémoire, j'ai eu connaissance d'un travail de T. H. Easterfield et G. Bagley [2], dans lequel ces auteurs formulent aussi l'acide abiétique comme un dérivé du décahydrophénanthrène, mais avec deux doubles liaisons, deux des atomes d'hydrogène étant remplacés par du méthyle et de l'isopropyle. L'hypothèse de la présence de ces groupes est basée sur la formule du rétène, dans laquelle leur existence a été reconnue.

D'après mes propres recherches, ces groupes ne sont pas originairement présents dans l'acide abiétique, mais doivent être considérés comme formés par des chaînes latérales, sous l'influence d'agents réducteurs et l'acide abiétique lui-même doit être envisagé comme un acide. tétradécahydrobuténylphénanthrène-carboxylique.

Sur la colophane d'Amérique

Par **M. Paul Levy.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, pp. 1739-1741 ; 3 novembre **1905**.)

L'acide abiétique, qui forme, comme on le sait, le principal constituant de la colophane américaine, et peut en être extrait par diverses méthodes, est représenté dans la littérature récente, traités ou périodiques, presque exclusivement par la formule de Mach [3], $C^{19}H^{28}O^2$. Or, cette formule, bien qu'elle ait été confirmée par les travaux de Tschirch et Studer [4], et par ceux de Easterfield et Bagley [5], est inexacte, et doit, comme on va le voir par ce qui va suivre, être nécessairement remplacée par la vieille formule de Trommsdorf [6], $C^{40}H^{60}O^4$, sous sa forme simplifiée $C^{20}H^{30}O^2$.

Cette dernière formule a déjà été vivement défendue par Fahrion [7] ; il a montré que l'acide abiétique, employé par Mach dans ses recherches, ne pouvait être pur, étant donné la facilité avec laquelle il subit l'autoxydation, et que ce corps avait absorbé de l'oxygène, ce qui a fourni, à l'analyse, des valeurs trop faibles pour le carbone et l'hydrogène. C'est ainsi que Mach a trouvé, comme moyenne de onze combustions, 78,87 % de carbone et 9,84 % d'hydrogène, nombres qui ne concordent pas parfaitement avec les valeurs qu'exige la formule $C^{19}H^{28}O^2$ (C = 79,16 %, H = 9,73 %). Il faut ajouter que si les analyses de Mach viennent à l'appui de la formule qu'il propose, il n'en est plus de même de ses déterminations de poids moléculaire, qui fournissent comme moyenne le nombre 301, alors que l'on a $C^{19}H^{28}O^2 = 288$, et $C^{20}H^{30}O^2 = 302$. Ce sont donc seulement les analyses de Mach qui l'ont conduit à proposer, pour l'acide abiétique, une formule nouvelle.

Tschirch et Studer [4], qui ont étendu nos connaissances sur l'acide abiétique, en montrant qu'il existe dans la colophane américaine trois acides isomères, adoptent la formule de Mach en se basant principalement sur les résultats de leurs combustions. Mais comme ceux-ci sont peu concordants, on est conduit à penser que l'acide qui a servi à leurs recherches était oxydé ; hypothèse que rend particulièrement vraisemblable la méthode employée par Tschirch pour l'extraction des acides résiniques, qui consiste dans une longue série d'extractions successives d'une solution éthérée de résine par des solutions aqueuses de carbonate d'ammonium, de carbonate de sodium et de potasse caustique. Il ne faut point oublier d'ailleurs que, dans un autre travail [8], Tschirch a déclaré expressément qu'il ne voyait rien d'impossible à ce que l'acide abiétique fût, non l'homologue, mais l'isomère de l'acide pimarique $C^{20}H^{30}O^2$.

C'est uniquement sur leurs résultats d'analyses que Easterfield et Bagley basent la formule qu'ils admettent pour l'acide abiétique ; mais la différence entre les valeurs calculées pour $C^{20}H^{20}O^2$ et $C^{19}H^{28}O^2$ est trop faible pour permettre un tel choix. Ces formules donnent en effet :

	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{19}H^{38}O^2$
C	79,47 %	79,16 %
H	9,94 »	9,73 »

Par contre, la méthode nouvelle employée par ces auteurs pour la préparation de l'acide abiétique mérite d'attirer notre attention. Contrairement aux données de Bischoff et Nastvogel [9], ils ont trouvé

(1) Lintner et Schnell. — *Zeits. f. ges. Brauw.*, t. XXVII, p. 666, **1904**.
(2) Voir le Mémoire précédent.
(3) Mach. — *Monatshefte*, t. XIV, p. 186 (**1893**), et t. XV, p. 627 (**1894**).
(4) Tschirch et Studer. — *Arch. der Pharmacie*, t. CCXLI, p. 495 (**1903**); *Moniteur scientifique*, 1er août **1904**, p. 578.
(5) Easterfield et Bagley. — C'est le mémoire reproduit plus haut.
(6) Trommsdorf. — *Liebigs Annalen*, t. XIII, p. 169 (**1835**).
(7) Fahrion. — *Zeit. f. angew. Chemie*, t. XIV, p. 1197 (**1901**), et XVII, p. 239 (**1904**) ; *Moniteur scientifique*, 1er mai **1903**, p. 319, et 1er août **1904**, p. 599.
(8) Tschirch. — *Arch. der Pharmacie*, t. CCXLI, p. 588 (**1903**).
(9) Bischoff et Nastvogel. — *Berl. Berichte*, t. XXIII, p. 1919 (**1890**).

que la fraction principale obtenue par distillation de la colophane dans le vide est formée, non d'anhydride isosylvique $C^{40}H^{58}O^3$, mais d'acide abiétique amorphe. C'est le produit ainsi distillé, purifié par des rectifications nombreuses et par plusieurs recristallisations dans l'alcool, qu'ils ont soumis à l'analyse.

Cette observation de Easterfield et Bagley, qui fournit une méthode commode pour la préparation de l'acide abiétique, avait déjà été faite par moi il y a quatre ans, mais diverses circonstances m'avaient empêché de la publier. Je vais donner quelques détails sur mes expériences à ce sujet.

Environ 500 grammes de colophane (1) ont été distillés dans un ballon muni d'un récipient soudé, avec certaines précautions et dans le vide. Il passe d'abord quelques traces de liquides (eau, acides gras inférieurs, pinène, dipentène, etc.) ; puis on reçoit dans le récipient une fraction assez visqueuse, colorée en jaune clair ; des rectifications répétées permettent d'en extraire un corps indifférent, bouillant à température constante, sur lequel je reviendrai plus loin. Enfin, à 255°-258° sous une pression de 13 millimètres, ou à 248°-250° sous une pression de 9,5 mm., passe la fraction principale, correspondant en moyenne à 75 °/₀ du poids de la matière première. C'est une masse amorphe, faiblement jaunâtre, fréquemment traversée par des cristaux, et manifestant une grande tendance à la cristallisation.

Si l'on traite ce distillat vitreux par l'alcool méthylique, sa masse presque transparente se transforme en peu de temps en croûtes cristallines épaisses et brillantes, fondant à 165°. Plusieurs recristallisations, pour lesquelles le dissolvant le plus approprié est l'alcool méthylique ordinaire, élèvent ce point de fusion jusqu'à 182°. On observe, au moment où il passe vers 178°, un ramollissement de la substance étudiée. Par refroidissement dans des tubes capillaires, elle se solidifie à l'état cristallin, sans reprendre son aspect résineux et transparent ; phénomène qui a été observé aussi par Vesterberg (2) pour l'acide dextropimarique $C^{20}H^{30}O^2$, et qu'il attribue à la pureté du corps sur lequel il opère.

L'analyse (3) de cette substance a donné :

	Trouvé						Calculé pour	Calculé pour
	1	2	3	4	5	6	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$
C	79,54	79,22	79,35	79,19	79,40	79,35	79,16	79,47
H	9,73	9,96	10,24	9,69	9,79	9,72	9,73	9,93

Ces résultats ne permettent pas, on le voit, de faire un choix entre les deux formules. Je me suis donc occupé de préparer les dérivés de l'acide abiétique, pour lesquels la différence des nombres calculés dans les deux cas fût plus sensible.

Par ébullioscopie dans l'alcool éthylique (méthode de Beckmann), j'ai obtenu pour le poids moléculaire :

Trouvé				Calculé pour	Calculé pour
1	2	3	4	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$
314	301	305	291	288	302

Deux titrages ont donné des résultats concordants avec la formule d'un acide monobasique $C^{20}H^{30}O^2$: 0,4509 gr. de substance ont exigé 1,68 c. c. de KOH (calculé 1,70) et 0,5493 gr. ont exigé 2,08 c. c. (calculé 2,07). La liqueur alcaline employée était une solution de potasse dans l'alcool méthylique, dont 1 centimètre cube contenait 0,0493 gr. KOH.

Si l'on rassemble les solutions méthylalcooliques contenant l'abiétate de potassium, et que l'on évapore le dissolvant, ce sel se sépare, à partir d'une certaine concentration, en une masse semi-solide, semblable à du savon mou. Il diffère donc notablement du sel de sodium, qui, dans les mêmes circonstances, se dépose en aiguilles cristallines.

Comme on l'a vu plus haut, l'acide abiétique est soluble dans l'alcool méthylique, qui l'abandonne en beaux cristaux mesurables. Il est facilement soluble dans l'éther, le benzol ; il est moins soluble dans l'acétone, l'alcool méthylique ou éthylique ; peu soluble dans l'éther de pétrole, et insoluble dans l'eau. C'est un acide faible, car l'acide carbonique suffit à décomposer la solution aqueuse de son sel de sodium.

Parmi les dérivés de cet acide que j'ai préparés, citons d'abord le sel de sodium $C^{20}H^{29}NaO^2$. On l'obtient en traitant la solution alcoolique de l'acide par la quantité correspondante de sodium sous forme de méthylate ou d'éthylate alcalin. Le produit de la réaction, après recristallisation, forme de fines aiguilles blanches solubles dans l'alcool, ainsi que dans une petite quantité d'eau. Leur solution aqueuse, étendue de beaucoup d'eau, se trouble par hydrolyse. L'abiétate de sodium est très peu soluble dans l'éther.

Dans ce sel, le dosage du sodium à l'état de sulfate, par calcination avec de l'acide sulfurique, donne :

	Trouvé			Calculé pour	Calculé pour
	1	2	3	$C^{19}H^{27}NaO^2$	$C^{20}H^{29}NaO^2$
Na	6,86	6,92	6,86	7,42	7,09

(1) La colophane, employée par moi dans ces recherches, a été, soit un produit commercial ordinaire de provenance inconnue, soit un échantillon américain fourni par la maison Traine et Hauff. de Wiesbaden, soit enfin de la résine de Pinus Palustris, due à l'obligeance du Dr Herbig, auquel je renouvelle ici mes remerciements pour sa complaisance. De ces trois échantillons, je n'ai extrait que de l'acide abiétique, et les trois produits ainsi obtenus ne présentaient pas entre eux de différence sensible.

(2) Vesterberg. — *Berl. Berichte*, t. XIX, p. 2168 (1886).

(3) Les analyses 4, 5 et 6 ont été faites par M. Burkheiser, auquel je renouvelle ici mes remerciements pour sa complaisance.

La solution aqueuse du sel de sodium, traitée par des dissolutions de chlorure de sodium, d'azotate de plomb, de sulfate de cuivre, d'azotate d'argent, fournit facilement les sels métalliques correspondants. Ils sont très solubles dans l'éther ; la plupart sont solubles dans l'essence de térébenthine. Grâce à leur solubilité dans l'éther, il est facile de les obtenir à l'état de pureté, car, comme il a été décrit plus haut, l'abiétate de sodium est insoluble dans l'éther.

L'abiétate de calcium présente cette particularité qu'il se dissout d'abord dans l'éther, et que, au bout de peu de temps, il se reprécipite de sa solution éthérée. Le dosage du calcium à l'état de sulfate, par calcination avec de l'acide sulfurique, donne :

	Trouvé	Calculé pour $C^{32}H^{54}CaO^4$	Calculé pour $C^{40}H^{58}CaO^4$
Ca	6,03	6,51	6,23

Le sel d'argent s'obtient, en précipitant par l'alcool sa solution éthérée, sous forme d'une poudre blanche amorphe, qui, conservée dans l'obscurité, reste assez longtemps inaltérée. La lumière le réduit rapidement, aussi bien à l'état solide qu'à l'état de solution éthérée ; dans ce dernier cas, on observe fréquemment la formation d'une couche miroitante d'argent métallique. Avant de l'analyser, il est nécessaire de le chauffer quelque temps à 70°-80°, pour éliminer des traces d'alcool, qu'il retient énergiquement. Son analyse a donné (dosage de H et C par combustion, de Ag par calcination) :

	Trouvé				Calculé pour $C^{19}H^{27}AgO^2$	Calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^2$
	1	2	3	4		
C.	58.42	—	—	—	57,72	58,68
H.	6,96	—	—	—	6,84	7,09
Ag	—	26,22	26,29	26,37	26,37	26,40

L'abiétate de sodium, comme aussi celui d'argent, chauffé avec des iodures alcooliques en présence des alcools correspondants, donne des éthers-sels (abiétates alcooliques), qui sont des liquides épais, incolores et inodores. L'abiétate de méthyle bout à 220°-221° sous 13 millimètres, l'abiétate d'éthyle à 236°-238° sous 17,5 mm.

Leur combustion a donné :

Abiétate de méthyle

	Trouvé			Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$	Calculé pour $C^{21}H^{32}O^2$
	1	2	3		
C	79,65	79,31	79,68	79,47	79,75
H	9,98	9,98	9,90	9,94	10,13

Abiétate de méthyle

	Trouvé			Calculé pour $C^{21}H^{32}O^2$	Calculé pour $C^{22}H^{34}O^2$
	1	2	3		
C	79,94	80,18	79,88	79,74	80,00
H	7,98	10,08	10,06	12,12	10,30

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide abiétique fournit un chlorure qui n'a pu être obtenu dans un état de pureté suffisant pour l'analyse, parce qu'il commence à se décomposer quand on le distille, même dans le vide. Il perd de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique, en donnant un carbure, qui, d'après son point d'ébullition, paraît être identique au produit indifférent obtenu par distillation de la colophane dans le vide. L'étude de ce produit, que je poursuis avec M. Steinschneider, n'est pas encore achevée, et sera publiée ultérieurement.

Le chlorure d'abiétyle brut, restant comme résidu après l'élimination de l'oxychlorure de phosphore, donne, quand on le traite par des alcools ou par l'ammoniac, les éthers ou l'amide correspondants.

Le résultat principal des recherches qui viennent d'être exposées est donc celui ci : l'acide abiétique est indubitablement un acide correspondant à la formule $C^{20}H^{30}O^2$, et, par suite, la formule de Mach est inexacte.

Pour ce qui est de sa constitution, je me propose d'y revenir prochainement. Mais je ferai remarquer dès à présent que les formules de constitution adoptées par Tschirch (1), par Easterfield et Bagley (2) et par Endemann (3) ne sauraient être exactes, car elles reposent toutes sur la formule de Mach, $C^{19}H^{28}O^2$, dont je viens de montrer l'inexactitude.

(1) Tschirch. — *Arch. der Pharmacie*, t. CCXLI, p. 523 (**1903**) ; *Moniteur scientifique*, 1er août **1904**, p. 590.
(2) Easterfield et Bagley. — *J. chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1238 (**1904**). C'est le mémoire reproduit plus haut.
(3) Endemann. — *American chem. Journal*, t. XXXIII, p. 523 (**1905**). Mémoire également reproduit ci-dessus.

FERMENTATIONS

Détermination de l'azote nocif dans les betteraves et produits de sucrerie

Par **M. Andrlik**

(*Zuck. Ind. in Böhm* , **1905,** p. 513.)

Une distinction entre l'azote nuisible et l'azote indifférent dans la betterave a été signalée pour la première fois par Herzfeld (D. 2, 38, 121), en 1888, dans une étude sur l'influence qu'exerce une fumure azotée forte sur la qualité de la racine. Herzfeld indique que les albuminoïdes sont précipités à la saturation, donc inoffensifs, que l'azote ammoniacal disparaît à la concentration, et queles autres formes de l'azote, au contraire, doivent être considérées comme nocives et mélactigènes.

J'ai constaté, d'autre part, qu'une partie des composés azotés existant dans la racine passe dans le jus, n'est pas éliminée à la saturation et reste ensuite surchargée, et j'ai désigné ce groupe de composés azotés comme répondant à l'azote nocif. Mais la détermination de cet azote nocif n'était pas aisée, ni très satisfaisante, puisqu'elle résultait d'une différence entre l'azote total, et l'azote albuminoïde plus l'azote des amides et que les erreurs de dosage affectaient finalement la valeur de l'azote nocif.

Il faut arriver à une méthode simple et exacte, si l'on veut que le dosage de l'azote nocif acquère une valeur pratique ; cette méthode consiste à doser directement l'azote restant après précipitation des albuminoïdes et dégagement de l'azote ammonié et amidé.

L'azote ammoniacal et amidé se détermine aisément par la méthode de Schulz, ébullition de 2 heures avec 2 % d'acide sulfurique et distillation avec la magnésie, reste donc à trouver une bonne méthode pour la précipitation des albuminoïdes, l'hydrate d'oxyde de cuivre, indiqué par Stülzer convient, mais avec quelques précautions, par exemple addition de sulfate d'alumine pour faciliter la filtration, et alors le lavage du précipité peut être beaucoup moins difficile que ne le constate Stülzer.

On emploie pour la préparation d'hydrate d'oxyde cuivrique, une solution de 200 grammes de sulfate de cuivre dans 10 litres d'eau, et on ajoute dela soude jusqu'à réaction alcaline, après repos, on décante, agite avec de l'eau, puis décante de nouveau. Après deux décantations, on ajoute un peu de glycérine, 20 centimètres cubes et dilue avec de l'eau à 2 litres. Cette préparation peut être conservée deux mois sans altération On emploie le sulfate d'alumine en solution à 200 grammes de sel cristallisé par litre d'eau.

a) *Détermination de l'azote nocif dans la betterave, les cossettes et les pulpes.*

Il s'agit pour simplifier de déterminer à la fois le sucre et l'azote nocif, et j'emploie la digestion aqueuse à chaud suivant Pellet. La digestion se fait en présence d'hydrate d'oxyde de cuivre en excès et de sulfate d'alumine.

On pèse 100 grammes de pulpe, soit de betteraves, soit de cossettes, préparée comme pour la digestion aqueuse à chaud, et on les introduit dans un ballon jaugé de 403 centimètres cubes, pour tenir compte du volume répondant au précipité que fournissent l'hydrate d'oxyde de cuivre et le sulfate d'alumine. On ajoute de l'eau de façon à avoir environ 340 centimètres cubes et on chauffe un quart d'heure au bain-marie à 80-85°, puis on introduit 40 centimètres cubes de la bouillie d'hydrate d'oxyde cuivrique, 10 grammes de la solution de sulfate d'alumine, ajoute de l'eau jusqu'au trait et agite convenablement ; ensuite on place 15 à 30 minutes au bain-marie à 80-85°, après refroidissement on complète à 403 centimètres cubes. On jette sur un filtre capable de contenir tout le ballon, et le liquide clair, mais coloré en bleu qui s'écoule sert à doser l'azote total, l'azote ammoniacal et amidé et enfin à faire la polarisation. L'azote total se fait sur 100 centimètres cubes répondant à 25 grammes et par la méthode Kjeldahl. On évapore au bain-marie le liquide bleu acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on attaque le résidu par 35-30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré en présence d'1 ou 2 gouttes de mercure. En second lieu, pour l'azote ammoniacal et amidé, 100 centimètres cubes du liquide avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique sont chauffés 2 heures à l'ébullition soit au réfrigérant ascendant, soit en ramenant après ébullition au volume primitif ; puis on refroidit, ajoute de la magnésie jusqu'à réaction alcaline et distille en présence d'un peu de paraffine.

La différence entre l'azote total du liquide et l'azote amidé représente l'azote nocif.

Comme contrôle pour le dosage de l'azote ammoniacal et amidé, j'ai opéré aussi sur le même liquide par le procédé de Rumpler, c'est-à-dire en précipitant les albuminoïdes par un mélange d'alcool et d'éther ; le liquide alcoolique filtré a été débarrassé d'alcool, puis concentré à 100 centimètres cubes et traité comme celui provenant de la digestion aqueuse. On a dosé l'azote ammoniacal après traitement de 2 heures à l'ébullition avec 2 % d'acide sulfurique.

Pour 100 grammes de racine on trouve pour une série de betteraves.

Après précipitation de l'albumine liquide alcoolique	Dans le liquide provenant de la digestion aqueuse	Après précipitation de l'albumine liquide alcoolique	Dans le liquide provenant de la digestion aqueuse
milligrammes	milligrammes	milligrammes	milligrammes
30	31	42	44
34	36	43	43
37	39	51	51
44	39	61	56

La concordance est donc satisfaisante.

Pour doser le sucre sur le liquide bleu obtenu précédemment, on débarrasse celui-ci de cuivre, par exemple en l'agitant avec de la poudre de zinc, 2 à 4 grammes par 30-50 centimètres cubes de liquide.

En multipliant la polarisation au tube de 20 centimètres par 1,042 on a ce sucre par 100 grammes de racine ou de cossettes.

b) *Détermination de l'azote nocif dans le jus de diffusion.*

A 100 centimètres cubes de jus, on ajoute 60 centimètres cubes de bouillie cuivrique et 20 centimètres cubes de sulfate d'alumine, puis on complète à 200 centimètres cubes et agite, et après repos de 30 minutes, on passe sur un filtre sec.

Sur 50 centimètres cubes du filtrat on dose de l'azote total, sur 100 centimètres cubes on dose de l'azote ammoniacal et associé et enfin le reste décoloré à la poudre de zinc permet la polarisation.

c) *Azote nocif dans les sirops.*

100 grammes de sirop sont placés dans un ballon de 250 centimètres cubes avec 40 centimètres cubes de bouillie cuivrique et 20 centimètres cubes de sulfate d'alumine, puis on complète à 250 c.c., après un quart d'heure de repos suivant l'agitation, on filtre.

25 centimètres cubes pour l'azote total, 50 centimètres cubes pour l'azote ammoniacal et amidé.

Le dosage de l'azote nocif est important pour l'appréciation des betteraves, et aussi pour la quantité de mélasse à prévoir. En effet, dans la mélasse, on trouve 25 à 27 parties de sucre pour 1 partie d'azote nocif ; or, l'azote nocif représente dans ce jus environ 90 $^0/_0$ de celui de la betterave et il se retrouve tel quel dans la mélasse. Il est évident, dès lors, que plus la racine contient d'azote nocif, et plus il y aura de sucre immobilisé par lui dans la mélasse, en d'autres termes la quantité de mélasse est proportionnelle à la dose d'azote nocif existant dans la betterave.

Il existe à ce point de vue de grandes différences, suivant la racine et suivant les années ; ainsi dans la campagne 1904-1905, il y avait en général beaucoup d'azote nocif et on a eu en effet plus de mélasses que pendant les années normales.

Un exemple montrera l'influence de l'azote nocif sur la quantité de mélasse. Prenons une mélasse polarisant 48,0 et contenant 1,98 $^0/_0$ d'azote nocif. Cela fait 25 de sucre pour 1 d'azote nocif : la proportion peut monter à 27 pour une mélasse moins bien désucrée ; admettons que le jus et la mélasse contiennent 90 $^0/_0$ de l'azote nocif de la racine, ce qui nous permettra de calculer la quantité de mélasse d'après la formule :

$$M = \frac{A.N \times 0,9 \times 25}{P}$$

A N étant l'azote nocif $^0/_0$ de la racine et P la polarisation de la mélasse. Nous aurons donc pour diverses valeurs de A N, les chiffres suivants :

Azote nocif $^0/_0$ racine	Quantité de mélasse totale $^0/_0$	Azote nocif $^0/_0$ racine	Quantité de mélasse totale $^0/_0$
0,04	1,87	0.10	4,69
0,06	2,81	0,12	5,62
0,08	3,75		

Les chiffres suivants de la deuxième colonne représentent la mélasse totale ; mais une partie de celle-ci soit 1,5 à 1,7 $^0/_0$ de la racine, reste adhérente ou cristallisée et doit être défalquée si l'on veut considérer la mélasse produite pratiquement. Alors les chiffres seront réduits à 0,3 $^0/_0$; 1,3 $^0/_0$ ont été rapportés à la racine.

En fabrique, on ne rencontre pas la racine à 0,4 $^0/_0$ d'azote nocif, qui ne donnerait pas de mélasse, tandis que les doses courantes sont 0,06 et surtout 0,08 ; celles-ci conduisent à 2 $^0/_0$ de mélasse.

Etant donné l'importance de l'azote nocif pour l'appréciation des racines, il convient de l'évaluer aussi exactement que possible, non seulement au centième, mais même au millième près.

Influence de l'azote sur la pureté des sirops

Par **MM. Andrlik** et **Urban**

(*Zuck. Ind. in Bohm.*, **1905**, p. 519.)

Nous avons montré dans un travail antérieur sur la saturation que la pureté du jus saturé dépendait en première ligne des quantités de cendres nocives et d'azote nocif.

La détermination de ces deux éléments est difficile et longue, et irréalisable pour la pratique. Nous avons cherché à simplifier la question en étudiant les relations qui existent entre un élément aisément dosable, l'azote nocif et les autres constituants du non sucre, en fait l'azote nocif paraît à lui seul suffire pour apprécier la qualité des jus et des racines.

Nous allons essayer en chiffre la signification de l'azote nocif pour la pureté des jus ; dans la campagne écoulée, nous avons analysé un grand nombre de sirops, et dosé notamment l'azote nocif. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Si nous comparons la dose d'azote nocif au quotient de pureté du jus, nous constatons que toute élévation de l'azote nocif a pour conséquence un abaissement de pureté, il n'y a pas de relation mathématique entre les deux variations, mais il est impossible de ne pas remarquer qu'il y a une relation entre les deux facteurs ; les écarts peuvent l'expliquer d'un côté par les erreurs d'expérience, de l'autre parce que les cendres sont augmentées, à cause de l'addition de carbonate de soude aux sirops. On observe cependant à peu près une diminution de pureté de 0,12 pour 0,01 p. d'azote nocif sur 100 parties de sucre.

A une partie d'azote nocif répondent de 15,1 à 17,7 soit en moyenne 16,1 p. de non sucré, nous considérons ce rapport de l'azote nocif au non-sucre comme une constante pour une même fabrique pendant toute la campagne et pour abréger nous l'appellerons coefficient de l'azote. Il était en moyenne de 16,1 pour la campagne dernière (1904).

Lorsqu'on connaît l'azote nocif, on peut calculer avec une suffisante approximation le quotient de pureté ; soient en effet :

K_n le coefficient de l'azote ;
N_s l'azote nocif pour 100 parties de sucre ;
Q le quotient de pureté.
On a évidemment :

$$Q = \frac{10\,000}{100 + K_n \times N_s}$$

Nous avons avons employé cette formule pour calculer le quotient de pureté de nos sirops et les chiffres ainsi obtenus figurant dans les deux dernières colonnes du tableau ; ils concordent avec les quotients de pureté déterminés directement et dans deux cas seulement, l'écart est de 0,5 à 0,6 %.

Etant donné la constance de l'azote nocif, on peut calculer les quotients de pureté à partir de la betterave, en admettant que 90 % de l'azote nocif de la racine, environ passent dans le jus de diffusion ; par suite, sachant la richesse de la betterave en sucre et en azote nocif, on peut calculer le quotient de pureté du jus saturé en provenant.

Les erreurs de dosage, influent naturellement jusqu'à un certain point sur le résultat, mais néanmoins, nous sommes persuadés que ces dosages, pratiqués avec soin, seront d'une grande utilité pratique.

Comme exemple, considérons deux cas observés dans une usine.

(1) Racine à 16,21 % de sucre et 0,4105 azote nocif
(2) » 15,97 » 0,1100 »

Si nous admettons, d'après les expériences qui précèdent que le jus de diffusion contiendra 97 % de sucre et 90 % de l'azote nocif de la racine, nous voyons qu'on devra obtenir, comme jus.

(1) 0,604 azote nocif pour 100 parties de sucre
(2) 0,639 » » »

La formule indiquée plus haut conduit à prévoir pour les jus saturés de pureté de :

1 — 91,1 2 — 90,6

et en pratique, on a trouvé respectivement 90,8 et 90,6.

Rapport entre l'azote nocif et le quotient de pureté des sirops
Pour 100 parties de sucre

Azote total	Azote ammonisé et amidé	Azote nocif	Cendres	Pureté réelle des sirops	Non sucre dour 1 partie d'azote nocif	Pureté calculée	Différence entre les quotients calculés et trouvés
0,81	0,010	0,29	1,57	95.1	17,7	95,5	+ 6,4
0,46	0,016	0.40	2,12	94,1	15,7	93,9	— 0,15
0,44	0,007	0,42	2,41	93,9	15,9	93,7	— 0,20
0,45	0,010	0,43	1,96	93,9	15,1	93,5	— 0,40
0,45	0,040	0,435	2,01	93,8	15,9	93,4	— 0,40
0,51	0,025	0,45	2,11	93,6	15,2	93,3	— 0,30
0,53	0,027	0,45	2,72	92,7	17,5	93,3	+ 0,60
0,52	0,026	0,46	2,90	92,9	16,6	93,1	+ 0,20
0,59	0,027	0,48	2,59	92,5	16,9	92,9	+ 0,40
0,57	0,026	0,45	2,54	92,3	17,0	92,7	+ 0,40
0,61	0,025	0,52	2,71	91,8	17,1	92,2	+ 0,4
0,65	0,038	0,57	2,56	91,6	16,1	91,6	± 0,00
0,75	0,056	0,63	2,55	90,8	16,1	90,8	± 0,00
0,75	0,061	0,64	2,56	91,2	15,1	90,7	— 0,50
0,73	0,055	0,64	2,69	90,8	15,8	90,7	— 0,10
0,82	0,046	0,72	4,25	89,9	15,6	89,6	— 0,30
0,93	0,052	0,90	4,06	87,7	15,6	87,8	+ 0,10

Les produits d'hydrolyse de l'amidon par les acides, leur dosage dans les glucoses et sirops de fécule, et leur influence sur l'utilisation de ces produits dans l'industrie de la confiserie.

Par **M. Rössing.**

(*Chemiker Zeitung*, **1905**, p. 867.)

Depuis que les sirops de fécule ont trouvé un emploi étendu dans la confiserie, on a constaté souvent que les sucreries solides (bonbons par exemple) obtenus de cette manière sont gênants et ont une tendance à la liquéfaction si grande que leur vente devient impossible ; jusqu'ici on n'avait pas découvert la cause de ces inconvénients et je me suis efforcé de la découvrir.

1. *Méthode analytique.* — Les procédés employés jusqu'ici pour la détermination du glucose et de la dextrine comportent des erreurs considérables, parce que les dextrines ont, elles aussi, un pouvoir radiateur plus ou moins grand et j'ai adopté une voie toute différente. On sait que les sucres réducteurs subissent, sous l'influence des alcalis, des corps à réaction alcaline, des transformations qui ont en particulier comme résultat une modification du pouvoir réducteur. Ainsi la chaux donne avec le glucose, outre divers acides, la saccharine $C^6H^{10}O^5$, tandis qu'avec la soude et la potasse, on obtient, avec fixation d'oxygène et suivant la température, des acides lactique, formique, glycique, saccharique, etc. D'après les travaux de Lobry de Bruin, de van Eckenstein, les aldoses et les cétoses subissent des changements, en présence de petites quantités d'alcalis ou de corps à réaction alcaline. Ainsi le glucose-*d*, le fructose-*d* et le mannose-*d* sont transformables l'un dans l'autre, mais jusqu'à une certaine limite et sans que l'on puisse déceler un état d'équilibre défini.

Mes recherches tendent à utiliser la modification du pouvoir réducteur du glucose, obtenue par l'action d'une matière alcaline effectuée dans des conditions déterminées, comme base d'une méthode d'analyse, et l'eau de baryte saturée m'a conduit au résultat cherché, en opérant à la température ordinaire avec des solutions très étendues.

La méthode a été publiée par E. O von Lippmann dans son livre *Chemie der Zuckerarten* et présentée par lui comme une simple modification du procédé de Hönig, mais elle n'a de commun avec ce dernier que l'emploi de l'eau de baryte.

Si l'on désigne par G le glucose $^0/_0$, par r la réduction de pouvoir réducteur observée après traitement à l'eau de baryte, la quantité de glucose se donne pas la formule.

$$G = \frac{100. r}{11,7}$$

puisque dans les conditions du dosage, le glucose pur donne une réduction de pouvoir réducteur de 11,7.

La dextrine est déterminée après inversion totale d'après la méthode que j'ai indiquée à la place du procédé le plus communément utile auparavant et qui est erroné. De la quantité totale de glucose, obtenue, d'après la table d'Alliher, après inversion totale, on retranche la quantité réelle de glucose, de la différence multipliée par 0,93 fournit la dextrine.

L'analyse d'une série de sirops de fécule normaux a donné les résultats suivants :

Numéros	Pouvoirs réducteur en glucose			Eau	Cendres	Glucose réel	Dextrine	Somme
	directement	après eau de baryte	après inversion					
1	33,94	30,65	87,80	16,2	0,31	28,20	55,43	100,13
2	38,74	34,75	85,30	17,5	0,76	34,10	47,62	99,98
3	42,37	38,35	87,80	15,8	0,30	34,36	49,70	100,16
4	36,21	32,65	86,70	16,8	0,28	30,43	52,33	99,84
5	42,75	38,37	86,70	16,5	0,24	37,44	45,81	99,99
6	37,72	33,64	87,95	15,4	0,31	34,87	46,71	99,94
7	44,65	40,05	85,75	17,3	0,15	39,30	43,20	99,95
8	41,68	37,24	85,58	17,1	0,62	38,00	44,25	99,98
9	40,60	36,20	88,80	14,5	0,26	37,20	47,61	99,97
10	39,12	34,96	88,50	14,6	0,36	35,64	49,16	99,76
11	38,92	34,76	87,28	15,9	0,28	35,56	48,10	99,84
12	46,56	42,32	86,00	16,8	0,17	36,24	46,28	99,49
13	38,52	34,36	88,65	14,8	0,32	35,56	49,37	100,05
14	43,80	39,05	87,40	15,2	0,29	40,60	43,52	99,61
15	42,12	37,75	87,65	15,5	0,20	37,36	46,77	99,83
16	35,28	31,55	87,65	15,7	0,23	31,03	52,65	99,61
17	39,36	35,02	88,50	15,0	0,21	37,09	47,81	100,11
18	44,00	39,43	87,95	15,5	0,23	39,06	46,47	100,28
19	37,48	33,85	86,85	17,0	0,18	31,03	51,91	100,12
20	37,04	33,10	87,65	15,7	0,29	33,64	50,22	99,88
21	49,24	43,83	85,15	17,1	0,19	46,22	36,49	99,71
22	40,00	36,15	88,80	14,7	0,24	32,10	52,00	99,84

La plupart de ces sirops sont des produits commerciaux; désignés comme bons pour la fabrication de bonbons ils nous donnent des produits secs. La composition est loin d'être uniforme, car pour une humidité moyenne de 15,94, le taux de glucose varie entre 28,2 et 46,2 %, celui de dextrine entre 36,49 et 55,43 %. On ne peut tirer de là, aucune base d'appréciation permettant de reconnaître d'après l'analyse les sirops qui conviennent à la fabrication des confiseries sèches.

Il n'en est pas de même pour un petit nombre de sirops, qui donnent des produits déliquescents et que je désignerai comme sirops anormaux ; ces sirops subissent par le traitement de l'eau de baryte, un abaissement énorme du pouvoir réducteur, de sorte que la formule employée plus haut, conduisait à des taux de glucose réel supérieur à 100 %.

Ces sirops anormaux donnent en effet :

Numéros	Pouvoir réducteur		Eau	Cendres	Glucose calculé	Chlore	Eléments des cendres				
	direct	après baryte					CaO	MgO	P^2O^5	SO^3	Na^2O
1	43,80	37,48	17,0	0,63	54,00	0,33	0,113	0,016	0,047	0,020	0,167
2	43,36	35,50	17,4	0,48	67,18	0,32	0,083	0,014	0,039	0,013	0,128
3	43,36	35,43	17,0	0,64	67,18	0,34	0,096	0,020	0,036	0,011	0,176
4	44,54	34,40	17,0	0,80	86,66	0,40	0,160	0,013	0,057	0,019	0,215
5	40,60	25,95	17,0	0,66	125,21	0,35	0,113	0,014	0,041	0,017	0,167
6	46,96	33,35	16,7	0,59	116,32	0,29	0,094	0,011	0,058	0,010	0,161
7	42,96	33,35	16,0	0,22	82,13	traces					
8	46,10	31,55	15,8	0,26	73,08	0,04					

On peut concevoir que dans ces sirops, il existe, à côté du glucose et de la dextrine, d'autres hydrates de carbone, peut-être du maltose ; il ne s'agit certainement pas de maltose, car une solution de maltose pur, traitée par l'eau de baryte fournit un abaissement de pouvoir réducteur moindre que le glucose ; j'examinerai plus tard cette question.

II. *Préparation de glucoses anormaux.* — Si l'on examine les nombres des deux tables précédentes, on constate que dans les sirops normaux, deux seulement n° 2 et n° 8 ont une proportion de cendres dépassant la moyenne 0,25 %. Inversement, dans les séries anormales, les n° 9 et n° 8 ont une teneur en cendres inférieure à la moyenne 0,63 % de leur série. Les sirops anormaux moyens comme cendres ont été préparés à l'acide chlorhydrique, ceux qui contiennent peu de cendres à l'acide sulfurique, comme le montrent les dosages de chlore et d'acide sulfurique sur les cendres. Ceci montre que ces deux sirops anormaux à l'acide sulfurique sont de fabrication récente, tandis qu'antérieurement tous les anormaux, étaient riches en chlore ; il faut donc chercher dans ce mode de fabrication l'origine, non seulement des modifications de composition, mais encore des propriétés techniques. Si cette vue est exacte, des essais de saccharification de la fécule par l'acide chlorhydrique devraient conduire à des sirops anormaux, et à une transformation complète en glucose, tandis que dans les sirops commerciaux, la présence de grandes quantités de dextrine a rendu l'analyse plus difficile.

A ma connaissance, l'étude de la saccharification de la fécule par l'acide chlorhydrique n'a pas été faite, tandis que la même recherche a été faite pour l'acide sulfurique par E. Lippmann et par Parow.

50 grammes de fécule ont été empesés avec 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu à

0,25 % de réel, puis chauffés 1 heure 1/2 à 115-120 sous pression. Après refroidissement, le liquide ne se colore plus à l'iode; on le neutralise exactement au carbonate de soude, le décolore au noir de sang, et on le concentre à l'état de sirop. L'analyse donne 63,92 comme réduction directe en glucose, et 56,85 après traitement à l'eau de baryte, de sorte que le glucose réel serait 60,4 %, c'est-à-dire un sirop normal.

Il n'en est plus de même si on effectue la saccharification à 130° et même au-dessus ; on obtient alors un liquide brunâtre, troublé par des matières humiques, contenant des traces d'acides formique et lévulique et qui fournit après neutralisation, décoloration et consommation pour deux essais :

	Direct	Après baryte	Glucose calculée
I	74,64	63,94	91,45
II	65,58	55,16	89,91

Ces essais ont été répétés bien des fois ; quand les sirops, suffisamment concentrés, et provenant du traitement à l'acide chlorhydrique à température élevée, sont abandonnés à eux-mêmes, ils se prennent en une masse jaunâtre, soluble à peu près intégralement dans l'alcool à 90 % chaud ; après recristallisation dans l'alcool plus faible, la matière fond entre 80 et 90° et par dessiccation à 100° elle indique une teneur en eau de 90,32 %, alors que l'hydrate du glucose $C^6H^{12}O^6$, H^2O répond à 9,09 % eau ; le pouvoir rotatoire est 47,7, tandis que celui du glucose hydraté est 47°,9 ; l'hydrate de glucose, chauffé, n'a plus de point de fusion constant, à cause de sa transformation progressive en anhydride, mais si on le chauffe assez longtemps à 100-105, il se prend par refroidissement en masse vitreuse, qui devient ensuite cristalline et n'est pas hygroscopique. Au contraire, l'hydrate des glucoses anormaux, reste liquide à 100-105, et par refroidissement, il se solidifie en une matière vitreuse, mais *très hygroscopique* qui devient visqueuse et se liquéfie au contact de l'air. A l'étuve, ce produit brunit en perdant constamment de son poids.

après 6 heures	après 12 heures	après 18 heures	après 22 heures	après 36 heures
13,15 %	15,36 %	15,85 %	16,85 %	24,15 %

Ces apparences me faisaient penser à la présence, cependant bien invraisemblable du fructose, jusqu'à ce que d'autres essais m'aient prouvé la non-existence de ce sucre dans ce produit.

En faisant cristalliser dans l'alcool concentré, l'anhydride se sépare en cristaux tabulaires ayant les caractéristiques suivantes :

Fusion	147-148°	
α_D^{20}	52-24°	Birotation au début, disparaît par trace d'ammoniaque
Pouvoir réducteur direct	100,0°	
Après baryte	64,05°	

On en déduirait, d'après le facteur du glucose pur, une teneur en glucose de 306,9 %. Dans les produits commerciaux, la transformation n'est pas aussi avancée, mais on s'explique comment la méthode *d'analyse peut conduire tous les sirops anormaux à des valeurs si fortes de glucose.*

Les combinaisons étudiées pour cet anhydride anormal ont été ;

	Fondant à		Fondant à
Monophénylhydrazone	115°	Diphénylhydrazone	162°
Phénylosazone.	206°	Bromophénylhydrazone	145°
Méthylphénylhydrazone	130-132°	Bromophénylosazone	212°

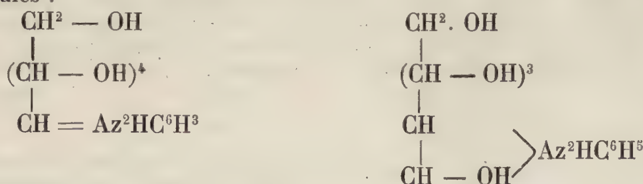
La bromophénylglucosazone fond à 222°, mais on peut se demander si dans notre produit ne se trouve pas quelque trace d'impuretés. Je n'ai jamais obtenu avec ce glucose pur d'hydrazone fondant au dessus de 162°, je n'ai pu obtenir avec le glucose anormal une oxime cristallisée, tandis que cette préparation est très aisée avec le glucose pur ; j'ai toujours obtenu, une masse huileuse, qui ne cristallise pas davantage quand on l'amorce avec un cristal de glucosoxime ; il n'est pas impossible qu'on ait, comme avec l'hydrazone, le deuxième isomère de l'oxime, désigné comme antialdoxime et non encore connu.

Nous cherchons à éclaircir cette question à l'aide d'autres combinaisons et notamment de la glucose imine.

En tous cas, ce glucose obtenu, en dehors de sa cristallisation plus facile, présente trois différences avec le glucose ordinaire, savoir, l'abaissement du pouvoir réducteur par l'eau de baryte, les propriétés de son hydrate et la formation de la deuxième modification (Skrauss) de phénylhydrazone, modification qui avait été déjà signalée, mais sans que l'on ait indiqué la cause de sa production.

J'aurais désigné ce glucose anormal comme β-glucose, si ce nom n'avait pas été déjà attribué par Tanret à une autre modification découverte par lui : celle-ci, aussi bien que ce γ-glucose du même auteur ne peuvent être identique à la mienne ; en effet, Tanret note que la forme β en solution alcoolique étendue se change en α, lentement à froid, rapidement à chaud, tandis que la forme γ passe à l'état β, par addition d'alcali à une solution aqueuse. Je n'ai observé aucune transformation de ce genre et j'adopte la désignation δ-glucose.

La production des deux formes de phénylhydrazone s'explique comme il suit par stéréoisomérie, suivant les deux formules :



répondant aux aldoximes et oximes du glucose.

Avec ce glucose normal pur, le traitement par l'acide chlorhydrique sous pression à haute température conduit aussi à un produit anormal, en opérant avec 10 à 50 grammes de glucose normal, on a obtenu deux sirops.

Pouvoir réducteur		
Direct	Après baryte	Glucose réel calculé
88,88	67,85	180
84,24	70,00	121,71

Enfin on a essayé l'action de l'acide sulfurique étendu à 0,32 $^0/_0$ sur la fécule ; jusqu'à 160° et malgré une forte décomposition, on n'a pu obtenir ainsi de sucre anormal, c'est seulement au-dessus constate une anomalie, mais beaucoup moins marquée que dans les saccharifications avec l'acide chlorhydrique. Les deux sirops 7 et 8 de la deuxième table, montrent cependant que l'on peut produire industriellement avec de l'acide sulfurique des sirops anormaux.

III. *Abaissement du pouvoir réducteur.* — Afin d'étudier les produits résultant de l'action de la baryte sur le glucose, on a dissous 100 grammes de glucose normal pur dans 5 litres d'eau et on ajouta un égal volume d'eau de baryte saturée à froid, il n'y a eu aucune absorption d'oxygène, ni variation de pression.

Au bout de deux jours, on sature par le gaz carbonique et ce liquide filtré est concentré à 300 centimètres cubes, après refroidissement, on amène à 500 centimètres cubes sur une partie, on détermine l'acidité organique avec l'acide sulfurique N/10 en se servant de papier au rouge congo comme indicateur ; cette acidité est d'environ 14 grammes en acide lactique : la distillation dans un courant de vapeur d'eau, fournit l'acidité volatile 0,4 en acide formique.

Le liquide acidulé par l'acide sulfurique, est épuisé à l'éther et donne à côté d'acide formique un acide fixe, caractérisé comme acide lactique par son sel de zinc.

Après neutralisation de la solution aqueuse à la baryte et filtration, on concentre et le sirop obtenu est jaunâtre, faiblement sucré, à pouvoir réducteur élevé, mais contenant encore des sels de baryte, qu'on ne peut éliminer complètement malgré plusieurs traitements à l'alcool bouillant ; celui-ci laisse comme résidu insoluble un mélange de sels, se solidifiant par refroidissement et que l'on n'a pu déterminer jusqu'ici ; on n'y a pas trouvé de saccharine.

Par évaporation de la solution alcoolique, on obtient un sirop dextrogyre, donnant de la picramine par l'acide picrique en solution alcaline, décolorant l'indigo à froid, et se prenant en masse au bout de peu de temps, sans qu'on puisse en tirer un produit cristallisé, on n'obtint pas de fructosazone avec l'acétate de méthylphénylhydrazine, mais très facilement de la glucosazone. Au contact de la phénylhydrazine à la température ordinaire, on obtint une petite quantité d'hydrazine insoluble dans l'eau, fondant à 195° et qui, après chauffage, en présence d'acétate de phénylhydrazine, fournit de la glucosazone ; cela répond tout à fait à la présence du mannose.

La baryte agissant sur ce glucose anormal donne les mêmes produits que ci-dessus, mais les acides évalués en acide lactique s'élèvent jusqu'à 30 $^0/_0$ du poids de glucose ; c'est la principale différence entre les glucoses normaux et anormaux.

IV. *Absence d'autres sucres.* — Tous les sucres donnent par traitement à la baryte un abaissement du pouvoir réducteur moindre que le glucose, l'action particulièrement énergique exercée sur les glucoses préparés avec l'acide chlorhydrique ne peut s'expliquer par la formation de ces autres sucres aux dépens de l'amidon ; du moins, en forte proportion, car il est évident que de petites quantités de sucres autres que le glucose ne sont pas décelés par la méthode employée. Certains auteurs indiquent la présence de maltose dans les sirops de glucose, jusqu'à 48 $^0/_0$, mais la démonstration n'en est pas faite. Rolfe et Haddock prétendent caractériser le maltose dans ces sirops fabriqués avec l'acide chlorhydrique à plus de 2 kilogrammes de pression par l'examen microscopique de l'osazone ; mais il ne faut pas oublier que les osazones préparés en présence de dextrines ne se prêtent nullement à une telle caractérisation. D'ailleurs, étant donné l'énergie hydrolysante de l'acide chlorhydrique s'il se formait du maltose, celui-ci serait bien plutôt changé en glucose.

On a aussi cru voir du maltose dans les sirops préparés avec l'acide sulfurique, mais il est probable qu'on a confondu avec le résidu infermentescible que Fischer appelle isomaltose. Quant au fructose, je n'ai jamais pu en découvrir.

V. *Les éléments non fermentescibles.* — Les liquides alcooliques, ayant servi à la cristallisation du glucose anormal, et ne donnant plus de cristaux, sont débarrassés d'alcool, étendus d'eau et fermentés par une trace de levure pure. Le liquide fermenté et filtré est concentré ; ce résidu traité par de l'acétate de phénylhydrazine ne donne pas d'osazone. On décolore et on traite par de l'eau de baryte saturée à froid ; le précipité est rassemblé, tandis que le filtrat, qui en est séparé, est précipité par l'alcool ; les deux précipités sont séparément mis en suspension dans l'eau et traités par le gaz carbonique ; on fait bouillir et on carbonate de nouveau plusieurs fois. La concentration de la liqueur finale donne une masse jaune ou jaune brun, à saveur amère et très hygroscopique, qu'on ne peut obtenir sèche que dans ce vide en présence d'acide sulfurique : à 100°, elle se boursoufle et se liquéfie ensuite très vite à l'air ; l'amylo et l'érythrodextrine séparées de la liqueur aqueuse sont en moindre quantité que l'achroodextrine extraite par l'alcool. Le pouvoir réducteur direct, $^0/_0$ de maltose sèche, cendres déduites, donne en glucose :

I	II	III	IV
35,35	36,55	38,00	37,43

Ce pouvoir réducteur est très supérieur à celui des dextrines du commerce ou des dextrines obtenues de la même façon avec les sirops de glucose normaux. Hönig a indiqué un pouvoir réducteur compris

entre 9,3 et 24,5, moi-même ai trouvé 2,6 à 7,08 pour les dextrines du commerce et 12,45 à 14,03 pour les résidus infermentescibles des sirops commerciaux. Le glucose ne pouvait être décelé dans ces produits, car la phénylhydrazine et l'acide acétique donnent avec leurs solutions soit des globules très fins, ou des formes analogues précipitées par l'alcool, ou enfin des aiguilles réunies en agrégats, jaune d'or et formant des masses sphériques, dont le point de fusion est 147°, ce qui correspond peut-être à l'isomaltosazone de Fischer.

On obtient des résultats semblables, en traitant ce glucose pur par l'acide chlorhydrique étendu, et en étudiant les corps infermentescibles correspondants.

Dans un travail paru en 1900-1902, mais remis en mémoire par un extrait étendu publié par Windisch, (*W. fur Br.*, **1905**, 37, 49, 72) Moreau a montré que l'on pouvait obtenir des dextrines dénuées de pouvoir réducteur en traitant les dextrines du commerce dissoutes dans l'eau, dans l'alcool, par de l'hydrate de baryte, dans des conditions déterminées de concentration et répétant plusieurs fois le traitement. Moreau en conclut qu'aucune dextrine n'a de pouvoir réducteur propre, et que celui que l'on a constaté souvent est dû à des traces de glucose adhérant énergiquement à la dextrine et que sa méthode permet seule d'éliminer. Si cette assertion était exacte, on devrait dans l'analyse des sirops marchands, obtenir le glucose réel d'après ce pouvoir réducteur et la dextrine par inversion ; au contraire, les chiffres consignés dans la première table sont beaucoup moins favorables à cette interprétation. La somme des éléments dosés d'après ma méthode est en moyenne 99,91 $^0/_0$, tandis qu'elle devient 101,1 $^0/_0$ en dosant ce glucose par réduction directe et la dextrine par inversion. De plus, la manière dont se comportent, vis-à-vis l'eau de baryte, les dextrines du commerce et les éléments infermentescibles des sirops de glucose est contraire à l'hypothèse d'un mélange de sucre avec ces dextrines.

Mais on ne peut pas davantage affirmer que les dextrines pures ou plus exactement peut-être les dextrines *vraies* possèdent un pouvoir réducteur propre ; dans cette incertitude, il faudrait mieux réserver le nom de dextrine aux seuls corps dénués de pouvoir réducteur et de considérer tout autres comme des produits de reversion. Je crois qu'il faut entendre par cette expression, non pas que le sucre revient à l'état des substances qui lui ont donné naissance, mais qu'il se crée des produits de condensation du sucre et des dextrines vraies sont l'influence des acides et notamment de l'acide chlorhydrique, ou de la chaleur, ces corps peuvent être dédoublés en leurs composants par un contact prolongé avec les alcalis ou l'eau de baryte ; cette vue pourrait être fortifiée par cette double observation qu'un contact très court avec l'eau de baryte ne modifie que d'une façon insensible ce pouvoir réducteur, tandis que par une action prolongée, Moreau a pu obtenir des dextrines dénuées de pouvoir réducteur.

Je trouve une confirmation de cette hypothèse dans le fait que l'acide chlorhydrique fournit des matières infermentescibles à pouvoir réducteur très considérable, et on ne peut admettre que dans une matière où le glucose formerait 25 $^0/_0$ du poids total, on ne puisse ni fermenter ce sucre, ni le déceler à l'état d'osazone.

VI. *Valeur technique des sirops de fécule.* — Comme il est dit plus haut, il s'agit seulement des sirops destinés à préparer des produits solides (bonbons, etc.).

A. *Influence du glucose.* — On sait que le glucose pur, chauffé, perd de l'eau et se transforme en glucosane, matière hygroscopique, infermentescible et amère ; ce changement a lieu au-dessus du point de fusion 147° du glucose. Comme dans beaucoup de fabriques, les masses à bonbons ne sont pas chauffées dans le vide, mais dans des chaudières ouvertes, à feu nu, vers 140°, il faut prendre garde à la formation de glucosane, et une inattention de l'ouvrier peut amener la perte de toute la matière devenue invendable.

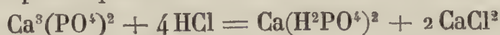
J'avais considéré comme probable cette cause de mauvaise fabrication, avec des sirops normaux, jusqu'au moment où j'ai découvert une influence plus vraisemblable. Les circonstances sont encore plus défavorables quand on emploie des glucoses anormaux. Dans les conditions normales de fabrication, une production de glucose anormal n'est pas vraisemblable si l'on prête quelque attention à la température et à la pression de saccharification ; mais le chauffage de l'hydrate fournit un peu de cette modification du glucose et cela suffit pour rendre gluants les bonbons obtenus.

B. *Influence de la dextrine.* — Au début de mes recherches, il y a trois ans, je croyais que la façon défectueuse dont se comportaient certains sirops, provenait de modifications dans le rapport entre le glucose et la dextrine. Mais j'ai dû renoncer à cette opinion, car des sirops marchands, et se comportant bien, présentaient eux-mêmes des variations étendues dans leur composition. J'ai constaté que les dextrines infermentescibles séparées par l'eau de baryte des sirops anormaux, après cristallisation du glucose anormal, possédaient des propriétés hygroscopiques qui les rendaient fort dangereuses pour la fabrication des bonbons ; au contraire, des sirops normaux, très riches en dextrine, se comportent parfaitement : ce n'est donc pas la dose mais la nature des dextrines qu'il faut envisager, contrairement aux conclusions de Parow.

C. *Influence des sels.* — Saare avait montré que l'acidité des sirops préparés à l'acide sulfurique n'était pas due à de l'acide libre, mais à des phosphates primaires, qui ne devront pas exercer sur les confiseries la même influence nocive que l'acide lui-même. Il reste incompréhensible que Saare ait examiné le seul phosphate de sodium en laissant complètement de côté le phosphate de calcium. De la table donnée au début pour la composition des sirops anormaux, il résulte que ceux-ci renferment beaucoup de soude répondant à la neutralisation de l'acide par le carbonate de sodium, aussi de la chaux et un peu de magnésie, alors que l'acide sulfurique surtout et l'acide phosphorique sont en faible proportion ; la chaux, la magnésie, l'acide phosphorique viennent de la fécule, ou du noir ayant servi à décolorer l'acide sulfurique de l'eau ou du carbonate de soude. L'analyse des cendres montre qu'il n'y a pas assez d'acide phosphorique pour absorber toute la chaux à l'état de phosphate acide ; une partie de cette chaux et la magnésie doivent être à d'autres états de combinaison et notamment de chlorures, car même en combinant toute la soude au chlore, il en resterait encore de non employé ; en tenant compte du chlore

non combiné à la soude, on trouverait environ 0,24 % de chlorure de calcium, ce qui peut faire penser non pas seulement à une relation avec les propriétés hygroscopiques, mais à une inversion possible du sucre pendant la fabrication des bonbons.

D'après König, la fécule contient 0,35 % de cendres ; j'ai trouvé moi-même 0,26 pour une fécule aussi pure que possible ; nous pouvons donc admettre 0,3 % pour les cendres, et 0,162 CaO, en supposant, ce qui n'est pas exact, que les cendres soient constituées uniquement par du phosphate neutre de calcium ; en traitant la fécule par l'acide chlorhydrique, il se fait du phosphate acide de calcium et du chlorure de calcium d'après l'équation



$$Ca^3(PO^4)^2 + 4\,HCl = Ca(H^2PO^4)^2 + 2\,CaCl^2$$

La quantité de chaux trouvée dans les cendres montre qu'il n'y a pas de précipitation sensible de cet élément par la neutralisation de l'acide ou par addition d'un léger excès de carbonate.

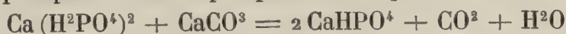
Si une solution de phosphate monocalcique pure est traitée par Na^2CO^3, il se forme du phosphate bicalcique et bisodique



$$Ca(H^2PO^4)^2 + Na^2CO^3 = CaHPO^4 + Na^2HPO^4 + Ca^2 + H^2O$$

Le phosphate disodique, en présence de $CaCl^2$ forme aussi du phosphate de chaux, mais un mélange de sel mono et dicalcique, car c'est seulement en présence d'ammoniaque qu'on produit uniquement le phosphate neutre. La petite quantité de chlorure de calcium qui échappe à la réaction serait changé en carbonate de chaux, mais seulement après la fin de la neutralisation par le carbonate de soude.

Mais une telle transformation du chlorure en carbonate n'est pas possible, car si l'on chauffe peu de temps une solution de phosphate monocalcique avec du carbonate de chaux fraîchement précipité, tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate dicalcique



$$Ca(H^2PO^4)^2 + CaCO^3 = 2\,CaHPO^4 + CO^2 + H^2O$$

Une élimination complète du chlorure de calcium des sirops, n'est donc réalisable que si tout l'acide phosphorique a été précipité des sirops ; par suite, tout sirop contenant encore de l'acide phosphorique renferme aussi forcément du chlorure de calcium ; la composition des cendres montre qu'en pratique la neutralisation n'est jamais poussée aussi loin.

La réaction mentionnée ci-dessus entre le phosphate monocalcique et le carbonate de chaux, est d'une importance spéciale pour la fabrication du sirop de fécule par l'acide sulfurique ; car, dans ce cas, les conditions requises pour la précipitation de l'acide phosphorique sont remplies, quand les conditions de température, durée d'action, et état du carbonate de chaux sont convenables : alors, non seulement tout l'acide phosphorique est précipité, mais encore le sirop contient très peu de cendres ; il faut supposer, bien entendu, qu'on n'emploie pas de noir animal traité à l'acide chlorhydrique, ce qui introduirait du chlorure et d'autres sels de calcium.

Je montrerai plus loin que le phosphate acide de calcium lui-même peut être nocif en provoquant l'inversion du saccharose pendant la fusion, probablement à cause d'une mise en liberté d'acide ; à cause de cela, il faut veiller à obtenir des sirops aussi pauvres que possible en phosphate acide, et c'est l'action nocive de ce sel qui me paraît être la cause la plus vraisemblable des difficultés de fabrication signalées, cause plus probable à mon avis que la production de glucosane.

La quantité de chlorure de calcium restant dans les sirops provenant du traitement de la fécule par l'acide chlorhydrique n'est pas négligeable, puisqu'en admettant 0,3 % de phosphate, ils contenaient 0,215 % chlorure de calcium. On peut montrer que cette dose suffit à provoquer une inversion appréciable de saccharose ; quand on emploie, ce qui est normal, 60 % de saccharose et 4 % de sirop à la fabrication des bonbons. La dose de chlorure de calcium n'emploie que 0,086 %, capable encore d'invertir.

Les phosphates monobasiques alcalino-terreux sont chargés après chauffage avec ce chlorure de calcium en phosphate neutre, et il y a mise en liberté simultanée d'acide chlorydrique.



$$Ca(H^3PO^4)^2 + CaCl^2 = 2\,CaHPO^4 + 2\,HCl$$

On peut se rendre compte de cette réaction en chauffant ensemble des solutions deux sels, en présence d'un peu de papier imprégné de rouge congo, qui n'est pas modifié par eux seuls ; pour une concentration déterminée, il précipite du phosphate neutre, et le papier vire au bleu ; si on laisse refroidir ou qu'on ajoute de l'eau froide, le précipité se redissout et le papier redevient rouge ; en continuant, au contraire, à chauffer, il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de calcium peut être remplacé par le chlorure de sodium, avec lequel l'expérience précédente réussit aussi bien.

En présence de 0,3 % de phosphate neutre de calcium dans ce sirop, il peut se dégager 0,141 % de l'acide chlorhydrique, et pour les 0,086 % de chlorure de calcium existant dans la masse cuite servant aux bonbons, 0,056 d'acide chlorhydrique; d'après les expériences de Ostwald, Wohl, etc., d'après l'inversion du saccharose, dépend non pas de la concentration, mais de la relation entre l'acide et l'eau ; un sirop à 93 % de sucre, fondu avec 0,01 % de l'acide chlorhydrique, pendant 1 heure, à 105-110°, donne une masse, anhydre, de sucre inverti, semblable à des bonbons.

Il est donc certain que nous avons ici un facteur commercial très important, auquel on n'a jamais songé jusqu'ici. Il faut, au même point de vue, éviter entièrement le noir animal lavé à l'acide, parce qu'il introduirait aussi du chlorure de calcium.

Les essais sur l'inversion par les sels indiqués ci-dessous, ont été faits les uns par moi, les autres par Sachsenröder, au laboratoire de notre Institut.

100 grammes de sucre raffiné sont dissous dans 50 centimètres cubes d'eau, soit pure, soit additionnée d'une quantité connue du sel à étudier, puis sont chauffés dans une capsule de platine à diverses températures ; la masse fondue est coulée en partie dans une capsule de porcelaine froide, partie dans

une autre capsule chauffée au même degré et on maintient encore celle-ci 10 minutes à l'étuve ; sur le produit fondu, on dose le sucre réducteur en inverti.

Sel ajouté	Température	Durée de chauffe après tension	Inverse	Aspect
	degrés	minutes	%	
0	140	0	0	Blanc-louche
0	140	10	0,45	»
0	150	0	0,19	Transparent
0	150	10	3,66	»
0	160	0	0,36	»
0,5 NaCl	140	0	0,05	Trouble
»	140	10	7,71	Transparent
»	150	10	27,5	Jaunâtre, humide, transparent
»	160	0	1,12	Dur, faiblement teinté
»	160	10	32,8	Jaune, se liquéfiant
0,25 NaCl	140	10	0,86	Dur et blanc
»	150	10	3,53	»
0,4 $CaCl^2$	140	0	0	»
»	140	10	51,3	Jaune, se liquéfiant
»	150	0	9,1	Jaune, un peu humide
»	150	10	—	Brun, liquéfié
»	160	0	48,8	Jaune, vite liquéfié
0,25 $CaCl^2$	140	10	12,1	Jaune, humide
»	150	10	60,7	Jaune, très vite liquéfié
0,2 Ca $(H^2PO^4)^2$	120	0	70,7	Pâle, trouble, liquéfié vite
»	140	0	76,2	» »
»	150	0	79,9	» »
0,2 Ca $(H^2PO^4)^2$ / 0,2 $CaCl^2$	120	0	97,9	Pâle, trouble, ne se solidifiant pas
»	140	0	65,6	» se liquéfiant
Ca $(H^2PO^4)^2$ = 0,2 / NaCl = 0,2	120	0	58,0	Pâle, liquéfié vite
» 0,2 / » 0,1	140	0	65,6	»
» »	150	0	65,6	»

La caramélisation observée dans un essai, en présence de chlorure de calcium, est imputable à une destruction du fructose et non du sucre ; cette destruction du fructose explique que l'on puisse obtenir un pouvoir réducteur moindre avec une température de fusion plus élevée.

Ces recherches précédentes montrent l'action nocive des sels, et notamment du phosphate monocalcique en présence de chlorure de calcium. Les bonbons commencent à être gluants quand le sucre inverti représente 1/4 de la masse.

L'amidon soluble de Lintner et la détermination du pouvoir diastasique

Par **M. J. Fort.**

(*J. of the soc. of chem. Ind.* XXIII, p. 414.)

I. — Introduction.

Pendant ces dernières années, de nombreux travaux ont été publiés sur la détermination du pouvoir diastasique du malt, et notamment deux de Kjeldahl (*C. R.* de Caresberg. **1879**, p. 109), Daggan (*Am. Ch. Journal*, VII, 307 et VIII, 211) et Wood (*Am. Chem. Journ.*, **1893**, p. 663) relatif à l'influence de traces d'impuretés sur l'action diastasique.

Beaucoup de contradictions et de divergences qui apparaissent dans les travaux plus récents, proviennent, à mon avis, de ce que les précautions indiquées par Kjeldahl, Daggan et d'autres, ont été parfois omises, et le but de ce travail est d'appeler l'attention sur ces précautions et sur quelques autres destinées à assurer l'uniformité des résultats dans l'étude de l'amylolyse.

Dans un travail récent, Mohr (*W. für Br.*, **1902**, p. 313) dit : « Il est bien connu que l'activité diastasique peut être fortement accrue et presque décuplée par l'addition de traces de certaines substances, telles que : asparagine, acide lactique, etc., et Mohr cite des chiffres qui montrent cette influence. Effront, dans son livre « les Enzymes » signale aussi l'action exercée par l'asparagine et par quelques sels. Gruss (*J. Pharm.*, II, p. 275) et Jangk (*Journ. Pharm. Trans.*, XIV, p. 104) font les mêmes observations pour l'asparagine et les acides, et il en est de même pour Brown et Morris (*J. Chem. Soc.*, **1890**). Ces voies ont été généralement admises. Dans mon opinion, l'effet en apparence favorable d'une addition d'acide est dû, non pas à l'acide *per se*, mais à la neutralisation des impuretés alcalines constantes dans la solution. Des traces de telles impuretés affectent fâcheusement l'action diastasique, et si elles sont neutralisées, on se rapproche de la saccharification maxima, qui a lieu en milieu neutre.

Les sels signalés comme accélérateurs par Effront et d'autres sont tous acides ; l'amidon utilisé par Mohr était certainement alcalin, car en ajoutant de l'asparagine, l'influence de celle-ci est bien plus grande à 53-55 qu'à 17-18 ; or l'asparagine a une réaction acide dont l'intensité croit avec la température. Degener (*Chem. Centralbl.*, **1897**, 936) a montré cette particularité en solution dans l'asparagine et il a montré également que beaucoup d'acides organiques demandent pour leur neutralisation plus d'alcali à chaud qu'à froid, les infusions de malt se comportent de même, probablement à cause de l'hydrolyse des phosphates.

La réaction des préparations d'amidon dépend naturellement de l'indicateur ; une solution d'amidon soluble peut être neutre à l'acide rosolique, acide à la phénolphtaléine et alcaline au méthyl-orange ; quand on parle de la neutraliser, il faut donc spécifier l'indicateur employé.

II. — Partie expérimentale.

a) *Constantes du maltose.* — Pour la détermination du pouvoir réducteur des solutions saccharifiées, on emploie le procédé décrit par Brown, Morris et Millar (*Chem. Soc.*, **1897**, p. 90). On a vérifié d'abord, avec un échantillon de maltose purifié, les constantes rotatoires et réductrices et l'accord a été satisfaisant ; on a opéré en pesant simplement l'oxyde cuivreux calciné à l'air et changé en oxyde cuivrique, la réduction de l'état de cuivre métallique n'a pas semblé nécessaire.

b) *Amidon soluble de diverses origines. Préparation et propriétés.* — Les préparations ordinaires d'amidon soluble contiennent invariablement des phosphates, et peut être des traces de phosphore organique que l'on ne peut éliminer par des traitements prolongés à l'eau, aux alcalis ou aux acides dilués ; les phosphates sont entraînés par l'amidon dans la précipitation de l'alcool ; on ne peut l'en débarrasser qu'en faisant une série de précipitations par l'alcool en liqueur acide, mais l'amidon retient alors de l'acide, et il faut alors le redissoudre dans l'eau et effectuer une nouvelle série de précipitations à l'alcool et de redissolutions ; mais quand l'amidon ne contient plus de sels, il reste très longtemps en suspension dans l'alcool, et la formation de flocons se provoque pas l'addition d'une trace de chlorures de sodium ou de potassium qui n'influent ni l'un ni l'autre sur la saccharification.

L'amidon ainsi préparé ne contient que des traces de cendres, accuse cependant toujours de l'acide phosphorique quand on le chauffe avec le mélange de carbonate et de nitrate de soude et je n'ai jamais trouvé moins de 0,1 °/₀ P^2O^5 avec la fécule.

Cependant l'amidon soluble préparé, comme ci-dessus, est neutre à l'acide rosolique et au méthyl-orange, un peu acide à la phénolphtaléine, 1 centimètre cube NaCOH N/100 pour 10 grains, ce qui est peu comparativement aux amidons solubles ordinaires de Lintner.

En employant les amidons de riz ou de maïs, qui se débarrassent plus aisément de composés phosphorés, on peut surtout avec le maïs, obtenir des amidons solubles qui se rapprochent beaucoup de l'état de pureté.

Quand on emploie de l'eau ordinaire, contenant du carbonate de calcium, pour laver l'amidon soluble, l'acidité est bien neutralisée, mais il faut faire attention que l'on obtient souvent ainsi un amidon alcalin et il faut alors reprendre cet amidon par de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'un échantillon dissous dans l'eau bouillante ne donne plus de réaction à l'acide rosolique.

Les amidons bruts, maïs, blé, orge, riz, arrow root ou fécule ne conviennent pas également à la préparation d'amidon soluble. La fécule et l'arrow-root à gros granules se déposent facilement et peuvent être traités rapidement, tandis que le maïs et les autres amidons se précipitent beaucoup plus lentement ; on lave l'amidon à l'eau, puis avec de la soude à 5 °/₀, ensuite à l'eau, et on fait digérer à 40° avec de l'acide chlorhydrique, densité 1,037, pendant 3 jours ou jusqu'à ce que la matière lavée se dissocie entièrement dans l'eau bouillante. Si l'on ne prolonge pas assez l'action de l'acide, les liquides de saccharification filtrent mal ; si au contraire l'attaque est trop forte, il y a excès d'amylo-dextrine, qui possède un pouvoir réducteur propre. On peut constater en effet que cette matière ne fermente pas, ce que, par dialyse, on obtint non pas du sucre, mais un produit identique à la substance initiale.

100 grammes d'amidon soluble, provenant d'arrow-root, sont dissous dans l'eau, et dialysés 2 jours ; le liquide qui a passé est concentré, précipité 2 fois à l'alcool, puis le précipité est redissous dans l'eau et amené à 50,03 c. c., il pèse alors 50,434 gr., le liquide se colore en rouge brun à l'iode et 10 centimètres cubes laissent par dessiccation dans le vide un résidu qui pèse à 110°, 0,1985 gr. sous 0,0015 de cendres, la rotation est 7°47, soit $\alpha_D = + 189°$ et le pouvoir réducteur est de 14,4 ce qui représente les constantes attribuées à l'amylo-dextrine par Brown et Morris.

L'amidon soluble employé a comme constante $\alpha_D = 195°7$, $R = 7,4$, il peut être considéré comme un mélange de 48,6 °/₀ d'amidon et 51,4 °/₀ d'amylodextrine. L'action de l'acide a été trop énergique avec quelques précautions. On peut arriver aisément à un amidon soluble dont le pouvoir réducteur ne dépasse pas 2 ou 3. La proportion d'amylo-dextrine n'a d'ailleurs aucune importance pour l'étude du pouvoir diastasique, comme le montre l'essai suivant. On emploie toujours une infusion de 20 grammes de malt dans 500 centimètres cubes d'eau, maintenue 6 heures à 20° et 70 centimètres cubes d'une solution d'amidon soluble, correspondant à une concentration de 2 °/₀ de matière sèche. Après 1 heure, la saccharification de cette solution par 1 centimètre cube d'infusion de malt à 40° est interrompue par la soude ou par ébullition et le volume complète à 100 centimètres cubes.

	Grammes d'oxyde pour 100 centimètres cubes
Empois d'amidon liquéfié par diastase.	0,54
+ 5 °/₀ amylodextrine . .	0,53
+ 10 °/₀ » . .	0,54
Amidon soluble R = 7	0,53
Amylodextrine R = 14,4	0,57

Effront dans son livre « Les Enzymes » semble attribuer à la nature même de l'amidon les différences observées dans la saccharification d'amidon de diverses provenances. Ling (*Fed. Ind. of Br.*, **1903**, p. 454) trouve aussi des écarts suivant l'amidon employé.

Je suis convaincu, que les différences sont dues non pas à la nature de l'amidon lui-même, mais aux impuretés qui l'accompagnent, car des amidons « purifiés » donnent, les conditions restant les mêmes, la même quantité de maltose, qu'il s'agisse d'amidon soluble, d'empois liquéfié par l'amylase, ou d'empois, pourvu que tous les produits soient également débarrassés d'impuretés. Les amidons naturels ou modifiés par le maltage n'obéissent naturellement pas à cette règle, mais nous ne le considérons pas ici.

Les amidons employés, sauf celui d'orge, sont pris dans le commerce et purifiés par traitements acides et alcalins, puis par lavage à l'eau et finalement séchés à l'air. 15 à 20 grammes du produit sont changés en empois, liquéfiés à 71-80° par une trace de diastase précipitée, portés à ébullition et amenés à 500 centimètres cubes. On traite des portions de malt de 70 centimètres cubes par 1 centimètre cube d'infusion de malt pendant 1 heure à 40°, fait bouillir et complète à 100 centimètres cubes. Les chiffres ci-dessous sont corrigés du pouvoir réducteur de l'amidon soluble et de l'infusion de malt :

	CuO pour 100 centimètres cubes	Réaction de 10 grammes à l'acide rosolique
Arrow-root-Natal	0,53	neutre
Riz	0,52	0,17 c. c. NaOH N/100
Blé	0,52	0,17 » »
Maïs	0,52	0,10 SO^2H^2 N/100
Fécule	0,54	neutre
Orge	0,52	0,17 NaOH N/100
Arrow-root non purifié	0,47	0,3 SO^4H^2 N/100
Amidon soluble	0,54	neutre

Ceci montre à la fois que, pour les produits purifiés, l'origine ne modifie pas la proportion de maltose et que celle-ci est influencée au contraire par les impuretés du produit brut.

Pour les amidons ci-dessus, on prépare de l'amidon soluble suivant Lintner, et on observe les résultats suivants :

	CuO pour 100 centimètres cubes	Cendres pour 100 grammes	Réaction de 10 grammes: Acide rosolique	Réaction de 10 grammes: Phénolphtaléine
Arrow-root α	0,54	0,10	0,8 c. c. NaOH N/100	5,0 c. c. NaOH N/100
Riz	0,53	0,09	3,7 »	27,0 »
Blé	0,50	0,10	5,2 »	27,0 »
Maïs	0,52	0,07	4,6 »	25,0 »
Fécule	0,53	0,15	1,5 »	15,0 »
Arrow-root β	0,54	0,08	0,5 »	5,0 »
» γ	0,47	0,12	1,0 c. c. SO^4H^2 N/100	10,0 »
Fécule	0,44	—	2,0 »	—

Les petites différences que manifestent les nombres peuvent être aisément attribuées à des écarts dans la pureté, et il paraît certain que la proportion de maltose formé est la même pour tous les amidons solubles purifiés, quelle qu'en soit l'origine.

Les amidons précédents, bien que lavés à l'eau distillée ne sont pas absolument purs et, si l'on admet que l'acidité de la phénolphtaléine est due à un phosphate MH^2PO^4, il faut en conclure que ces sels n'influent pas sur l'action saccharifiante ; ces phosphates acides, se dissocient en solution, d'abord en $M + H^2PO'$, puis en $M + H + HPO_4$, cette décomposition doit être faible, et la solution peu acide. Quand l'amidon est alcalin à l'acide rosolique, nous avons probablement du phosphate M^2HPO^4, on arrive à avoir dans la liqueur $H^2PO_4' + OH'$ et la solution étant alcaline est peu favorable à la saccharification ; tous les amidons alcalins à l'acide rosolique, même s'ils sont acides à la phtaléine fournissent moins de maltose ; l'arrow-root γ dont l'alcalinité pour les 70 centimètres cubes répond à 0,08 mgr. de soude, en est une preuve. Wood, en ajoutant de la soude à l'empoi, a montré qu'une partie de soude sur 1 million réduit le maltose de 0,74 à 0,67 gr. Nous pensons que l'action favorable de phosphates acides est indirecte ; ce que nous discuterons ultérieurement.

Pour l'essai de la réaction de l'amidon, nous utilisons l'acide rosolique comme il suit : de l'eau distillée colorée par l'indicateur est bouillie dans une capsule de platine et amenée à neutralisation par de l'acide ou de l'alcali N/200. L'amidon est introduit, on fait bouillir, si la réaction alcaline reparaît, l'amidon doit être à nouveau purifié ; s'il est neutre ou faiblement acide, pas plus de 1 centimètre cube de NaOH N/100 pour 10 grammes, on peut l'utiliser tel quel. Des amidons répondant à ces conditions manifestent ordinairement une alcalinité de 2 à 3 centimètres cubes de SO^4H^2 N/100 pour 10 grammes au méthylorange. Les dosages ne sont naturellement pas absolus.

c) *Influences de diverses substances sur l'action diastasique. Acide lactique* :

Amidon A, et fécule 10 gr. = 2 c. c. SO^4H^2 N/100 à l'acide rosolique et 12 c. c. SO^4H^2 N/100 au méthylorange
» B » 10 gr. = 1,5 » NaOH N/100 » et 5 » »

1 heure à 54° centigrades.

	CuO pour 100 centimètres cubes	
	A	B
Amidon seul	0,58	0,74
» + 0,1 mgr. acide lactique	0,58	0,75
» + 0,5 »	0,60	0,70
» + 0,75 »	0,57	0,68
» + 1,0 »	0,37	0,60

A cette période des essais, il a été reconnu que le verre des ballons employés rendait alcaline l'eau distillée qu'on y faisait digérer à 40° ; il en est de même pour les ballons jaugés, les tubes à essais, etc. Ceci a pu être ensuite évité par l'usage du verre d'Iéna ; une autre cause d'erreur possible réside dans les filtres utilisés pour l'infusion de malt, beaucoup de ces papiers cèdent de l'alcalinité à l'eau ; on a donc rejeté les premières portions du filtrat.

Les expériences suivantes ont été faites en tenant compte des observations ci-dessus ; l'eau distillée elle-même était recueillie dans un vase en étain, les premières et les dernières portions étant rejetées.

Deux amidons M et N de pomme de terre, solubilisés suivant Lintner donnent pour 10 grammes.

		M	N
		centimètres cubes	
Acide rosolique	SO^4H^2 N/100	0,20	neutre
Méthyl-orange	SO^4H^2 N/100	0,00	2,0
Phénolphtaléine	NaOH N/100	14,6	18,0

Avec 1 centimètre cube d'infusion de malt et 70 centimètres de solution d'amidon, maintenus 1 heure à 54°.

	CuO pour 100 cent. cubes			CuO pour 100 cent. cubes	
	M	N		M	N
Amidon seul	0,76	0,79	Amidon + 0,6 mgr. acide lactique.	0,75	0,75
+ 0,1 mgr. acide lactique.	0,77	0,79	+ 0,7 »	0,73	0,74
+ 0,2 »	0,77	0,79	+ 0,8 »	0,73	0,73
+ 0,3 »	0,78	0,78	+ 1,0 »	0,72	0,64
+ 0,4 »	0,78	0,78	+ 1,5 »	9,70	0,55
+ 0,5 »	0,79	0,87	+ 2,0 »	0,62	0,45

Pour 0,4 mgr. d'acide lactique, nous avons une légère augmentation avec M plus alcaline et une diminution correspondante pour N.

Les mêmes amidons sont employés avec l'acide chlorhydrique ; avec N^2, 1 centimètre cube d'infusion de malt moitié moins concentrée.

	CuO pour 100 centimètres cubes				CuO pour 100 centimètres cubes		
	M	N_1	N_2		M	N_1	E_2
Amidon seul	0,80	0,88	0,42	Amidon + 0,216 mgr. ac. chl.	0,82	0,81	0,39
» + 0,018 mgr. ac. chl.	—	0,88	0,44	» + 0,288 »	0,80	0,77	—
» + 0,036 »	—	0,85	0,43	» + 0,365 »	—	0,60	0,32
» + 0,072 »	0,84	0.85	—	» + 0,432 »	,72	—	0,29
» + 0,108 »	0,11	0,86	0,42	» + 0,547 »	—	0,34	0,17
» + 0,144 »	0,84	0,85	—	» + 0,730 »	0,51	0,25	—
» + 0,180 »	—	0,83	—	»			

Autre essai : 1 heure à 59° et 1 centimètre cube d'infusion de malt moitié moins concentré dans 70 centimètres cubes d'amidon.

	Oxyde de cuivre CuO pour 100 centimètres cubes			Oxyde de cuivre CuO pour 100 centimètres cubes	
	M	N		M	N
Amidon seul	0,38	0,42	Amidon + 0,216 mgr. ac. chl.	—	0,28
» + 0,009 mgr. ac. chl.	—	0,41	» + 0,288 »	0,39	0 25
» + 0,018 »	—	0,42	» + 0,365 »	0,35	0,16
» + 0,036 »	—	0,42	» + 0,432 »	0,23	—
» + 0,072 »	0,39	0,40	» + 0.547 »	0,14	0,05
» + 0,144 »	0,38	0,38	» + 0,730 »	0,04	—

Comme on pouvait s'y attendre, l'influence de l'acide est très marquée à température plus élevée.

Influence des alcalis. — On emploie l'amidon N et 1 centimètre cube de l'infusion de malt de concentration moitié.

	CuO pour 100 centimètres cubes		CuO pour 100 centimètres cubes
Amidon seul	0,46	Amidon + 0,20 mgr. soude . .	0,44
» + 0,01 mgr. soude . .	0,45	» + 0,40 » . .	0,40
» + 0.02 » . .	0,44	» + 0,50 » . .	0,40
» + 0,04 » . .	0,45	» + 0,70 » . .	0,38
» + 0,06 » . .	0,44	» + 1,00 » . .	0,24
» + 0,10 » . .	0,44		

La dose d'alcali qui entrave la saccharification est plus grande qu'on ne pouvait le penser, mais cela est dû à la présence des phosphates acides, sur lesquels se porte d'abord l'action de l'alcali, et il faut d'abord transformer ces phosphates en phosphates trimétalliques, dédoublés en HNa^2PO^4 et NaOH.

Avec l'amidon M, il suffit d'une addition de 0,1 mgr. de soude pour obtenir l'effet retardateur ; mais un amidon de maïs, donne à la phtaléine une acidité douteuse, neutre à l'acide rosolique et au méthyl-orange, le résultat a été le suivant à 54°.

	CuO pour 100 centimètres cubes		CuO pour 100 centimètres cubes
Amidon seul	0,49	Amidon + 0,02 mgr. ac. chl. .	0,50
» + 0.02 mgr. soude . .	0,48	» + 0,04 » . . .	0,45
» + 0,04 » . .	0,45	» + 0,10 » . . .	0,40
» + 0,40 » . .	0,32		

Les doses nocives d'alcali ou d'acide sont donc d'autant plus faibles que l'amidon est plus pur.

Nature des corps acides à la phénolphtaléine. — L'amidon N, bien que contenant une proportion notable de phosphates acides ne peut être considéré comme un véritable acide et cela résulte, en effet, de l'action que l'amidon exerce sur le saccharose, par comparaison avec les phosphates acides sur l'acide chlorhydrique on trouve en effet après 30 heures à 60°.

	Sucre converti en milligrammes pour 100 centimètres cubes
Solution saccharine seule.	8
» + 02 mgr. phosph. monop.	11
» + 0,12 mgr. ac. chl. . . .	83
» + amidon N	3

Les phosphates acides forment donc une partie négligeable de l'acidité des amidons, mais ils possèdent cependant une acidité potentielle, capable de neutraliser des traces d'alcalis ou des essais fait avec addition de phosphate acide, montrent pourquoi les amidons neutres ou à peine acides à l'acide rosolique et faiblement acides à la phtaléine, sont ceux qui conviennent le mieux aux actions diastasiques :

Amidon N — 1 heure à 54°	CuO p. 100 c. c.	Amidon N — 1 heure à 54°	CuO p. 100 c. c.
Amiden seul	0,58	Amidon + 10 mgr. soude + 45 mgr. phos. monop.	0,35
» + 50 mgr. phosph. monop. . .	0,57	» + 10 » + 90 »	0,50
» + 250 »	0,50	» + 10 » + 125 »	0,52
» + 10 mgr. soude	0		

Influence de l'asparagine. — On constate que l'asparagine n'a qu'une influence insignifiante quand on opère au-dessous de 40°, pour des doses allant jusqu'à 100 milligrammes pour 70 centimètres cubes de solution amidonnée. On opère ensemble à 54 et à 62° avec les deux amidons A et B déjà utilisés pour les essais avec acide lactique.

	54°		62°	
	A	B	A	B
Amidon seul	0,58	0,72	0,25	0,55
» + 0,70 mgr. asparagine . . .	0,62	0,76	—	—
» + 35,0 » . . .	0,73	0,79	0,62	0,60
» + 70,0 » . . .	5,70	0,73	—	—

L'amidon A, le plus alcalin, a fourni aux deux températures l'accroissement le plus considérable de maltose avec une addition de 35 milligrammes d'asparagine; au contraire B, mieux purifié n'a marqué qu'un faible accroissement, et il en a été de même pour tous les amidons bien purs. On a continué les essais avec cinq amidons, A, B, M, un amidon de Drosten et un amidon de maïs précipité à l'alcool essais à 58°.

	Oxyde de cuivre CuO pour 100 centimètres cubes				
	A	B	M	Drostène	Maïs
Amidon seul	0,16	0,26	0,38	0,10	0,42
» + 15 milligrammes asparagine	0,40	0,35	0,45	5,37	0,34
» + 30 »	0,33	0,35	0,47	0,46	0,18
» + 50 »	0,46	0,33	0,42	0,48	0,14
» + 75 »	0,34	0,26	0,48	0,44	0,17

L'influence favorable de l'asparagine est nettement marquée pour les quatre premiers amidons qui sont impurs. Tandis qu'elle est non moins nettement fâcheuse pour ce cinquième échantillon qui est purifié. L'asparagine étant un acide faible au-dessus de 40°, n'a d'effet utile que si l'amidon contient des impuretés alcalines, qui sont alors neutralisées.

Influence de traces de cuivre ou d'autres substances. — L'échantillon d'amidon soluble venant de chez Drosten à Bruxelles a une odeur putride; il contient °/₀ d'eau, et donne 0,28 °/₀ de cendres, donc 0,14 P^2O^5 et une trace de cuivre. Les réactions sont indiquées ci-dessous :

Acide rosolique	3 centimètres cubes SO^4H^2 N/100
Méthyl-orange	10 »
Phtaléine	12 centimètres cubes NaOH N/100

On le compare à l'amidon M, à 58°.

	CuO pour 100 centimètres cubes			CuO pour 100 centimètres cubes	
	Drosten	M		Drosten	M
Amidon seul	0,12	0,76	Amidon + 0,20 mgr. ac. ph	0,13	0,76
» + 0,04 mgr. ac. ph	0,12	0,76	» + 0,29 » . .	0,15	0,76
» + 0,08 » . .	0,12	0,78	» + 0,36 » . .	0,18	0,70
» + 0,12 » . .	0,12	0,78	» + 0,73 » . .	0,15	0,56

La faible proportion de maltose formée par l'amidon Drosten est due à la présence de traces de cuivre ; en effet, on ajoute à de l'amidon soluble de l'eau distillée contient une goutte de sulfate de cuivre dissous et on lave jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus de cuivre — l'amidon séché contient 0,033 °/₀ de cuivre — à 40°, toutes conditions égales, on trouve

Amidon ordinaire	0,58 CuO p. 100 centimètres cubes
» + cuivre	0,03 »

Les 70 centimètres cubes de cet amidon soluble contenaient 0,7 mgr. de cuivre, tandis que pour celui de Drosten, la dose était de 0,16 mgr. on a fait alors des mélanges d'amidon ordinaire et d'amidon « cuivré » qui donnent.

Amidon ordinaire	0,82 CuO p. 100 centimètres cubes
» + 0,016 mgr. Cu	0,61 »
» + 0,033 »	0,42 »
» + 0,16 »	0,12 »

Il est à remarquer, que l'asparagine combat efficacement l'action nocive du cuivre, comme l'ont montré les essais donnés précédemment. On a essayé également diverses autres substances.

	CuO p. 100 c. c.		CuO p. 100 c. c.
Amidon seul	0,55	Amidon + 1,00 gr. fluorure d'ammonium.	0,44
» + 0,05 gr. acide borique. . . .	0,53	» + 1,00 gr. urée	0,50
» + 1,00 gr. chlorure de potassium	0,59	» + 1,00 c. c. chloroforme . . ,	0,53
» + 0,05 gr. phosphate monopotas.	0,53	» + 1 c. c. toluol	0,50
» + 0,25 gr. »	0,44	» + 3 c. c. glycérine	0,55
» + 0.10 gr. noir de platine . . .	0,44	» + 0.2 c. c. eau oxyg. à 30 °/₀ .	0,38
» + 0,07 gr. β-naphtol	0,47	» + 0.07 c. c. essence girofle. . .	0,55
» + 0,30 gr phénol	0,47		

Le chlorure mercurique est encore plus nocif que les sels de cuivre, car 0,001 mgr. de ce sel réduisent déjà de 50 °/₀ la formation de maltose.

Il faut noter que le cyanure de mercure, employé pour la conservation des solutions de diastase est peu recommandable, et il est regrettable que ce corps eut été utilisé par Reynolds Green dans ses études « Action de la lumière sur la diastase ». Shields a montré que le cyanure en solution N/40 est hydrolysé à concurrence de 2,4 %; nous avons précipité une infusion de malt par l'alcool, redissous dans l'eau le coagulum, et divisé la solution en deux portions égales, complétées chacune à 100 centimètres cubes, la première α avec de l'eau pure, la seconde β avec une solution à 0,2 %. de ce cyanure pur. 1 centimètre cube de ces solutions est agité à 40° pendant une heure ; la solution β est conservée à l'obscurité et étudiée après 48 et 96 heures.

	CuO p. 100 c. c. α	CuO p. 100 c. c. β		CuO p. 100 c. c. α	CuO p. 100 c. c. β
Amidon seul	0,54	0,30	β après 48 heures	—	0,15
» + 2 mgr. cyanure de potassium.	0,43	—	β » 96 heures	—	0,06
» + 2 mgr. cyanure de potassium + 45 mgr. phosph. monopotassiq	0,55	—	β » 96 heures + 45 mgr. phosphate monopotassique	—	0,13
» + 45 mgr. phosphate monopotas.	—	0,41			

On a tenu compte de l'influence exercée par le cyanure dans la réduction 1 milligramme de ce cyanure dissolvant 1 milligramme d'oxyde Cu^2O.

d. *Détermination du pouvoir diastasique.* — Il résulte des essais relatés ci-dessus que le pouvoir diastasique doit être déterminé, en observant diverses précautions, et les divergences constatées pour le pouvoir diastasique d'un même malt, proviennent sans doute, moins de la différence de méthodes que sa concentration comme les suivants :

Durée et température de l'infusion, mode d'agitation ; Pureté de l'eau distillée employée pour l'infusion et pour dissoudre l'amidon ; Solubilité du verre des appareils ; Alcalinité des papiers à filtrer ; Absence de vapeurs acides ou ammoniacales dans le laboratoire ; Concentration des solutions d'amidon ; Pureté de l'amidon employé.

Pour le premier point les malts finement moulus, donnent en général le même nombre, après une infusion de 6 heures et une agitation chaque 15 minutes. Une infusion avec agitation continue de 2 heures donne le même résultat que celle de 6 heures.

L'influence du verre et du papier a été indiquée dans les expériences citées plus haut.

Quant à la concentration de la solution d'amidon, il est connu d'après Kjeldahl, et ensuite Brown et Glendinning, que le pouvoir réducteur ne doit pas dépasser 30-40 % du poids de l'amidon. J'ai trouvé aussi 1 centimètre cube d'infusion de malt à 20 grammes par litre et en une heure à 40°.

Poids d'amidon dans 70 centimètres cubes	Maltose formé	R
2,82	0,245	8,7
1,41	0,234	26,6
0,70	0,216	30,8
0,35	0,184	52,6

Si ces différences sont dues uniquement à la concentration (il est probable que les impuretés de l'amidon y ont une part), il est évident que les variations de concentration sont sans importance pratique.

La pureté de l'amidon est le facteur le plus important ; comme les causes d'alcalinité dans l'opération sont les plus fréquentes, il est recommandable d'employer un amidon contenant une petite quantité de phosphates acides, qui jouent comme on l'a montré, un rôle protecteur.

Il est intéressant de donner comme exemple, le pouvoir diastasique d'un même malt déterminé avec différents amidons solubles.

Amidon	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6	nº 7	nº 8
Pouv. diast. Lintner.	34	33	32	30	27	20	15	6

Conclusions.

1° Beaucoup de résultats extraordinaires obtenus par divers auteurs, sont dus à la méconnaissance de l'influence exercée par des traces d'impureté pendant la saccharification. 2° L'action saccharifiante atteint son activité maxima, en solution neutre, au sens où l'eau est neutre. 3° L'asparagine n'augmente la formation de sucre, que si celle-ci était réduite avant l'emploi d'asparagine, il en est de même pour les sels qui passent pour accélérateurs. 4° L'influence restrictive des acides dépend de leur dissociation, elle est d'autant plus grande qu'il y a un plus grand nombres d'ions hydrogène libres, il est possible que l'anion de certains acides ait de l'action. 5° L'amidon soluble purifie, ou l'amidon purifié donne la même quantité de maltose, quelque soit son origine, pour une même quantité de diastase présente, dans les conditions mentionnées.

VARIA

Préparation électrolytique de l'étain spongieux

Par **M. D. Tommasi**.

L'électrolyseur à l'aide duquel on prépare l'étain spongieux est le même que celui employé pour la désargentation des plombs argentifères et pour la préparation du plomb spongieux [1]. Cet électrolyseur se compose d'une cuve [2] rectangulaire contenant deux anodes en étain. Au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque en cuivre fixé par son centre à un arbre en bronze d'aluminium pouvant être animé d'un mouvement de rotation.

Le disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement d'un segment, de telle sorte que chaque portion de la zône plongeante du disque se trouve alternativement dans l'air et dans le liquide qui sert d'électrolyte.

La partie du disque qui émerge du liquide de la cuve, passe, par suite de son mouvement de rotation, entre deux frotteurs en forme de racloirs mobiles, lesquels ont pour but, lorsqu'on les applique contre le disque, d'enlever non seulement le dépôt d'étain spongieux, mais encore de dépolariser la surface du disque. Ces racloirs sont formés par deux lames en laiton, disposées de telle façon que par un simple jeu de manivelles elles puissent se rapprocher ou s'éloigner des faces du disque.

Des rigoles, convenablement disposées, rassemblent et reçoivent l'étain détaché et l'amènent dans un récipient où il est retenu.

Voici maintenant la marche à suivre pour préparer électrolytiquement l'étain spongieux.

On fond l'étain,puis on le coule dans des moules rectangulaires.Cela fait,on suspend les plaques en étain aux tiges métalliques qui se trouvent placées vers la partie supérieure de l'électrolyseur.

Chacune des tiges métalliques est munie d'une vis sans fin et d'écrous. Aux extrémités de ces tiges sont fixées des bornes destinées à relier électriquement les deux plaques en étain entre elles et le tout au pôle positif de la dynamo.

Ce dispositif a pour but non seulement de maintenir à une distance déterminée les électrodes entre elles, mais encore de pouvoir les rapprocher lorsque cette distance deviendrait trop grande par suite de l'usure progressive des anodes en étain.

Le disque qui constitue la cathode est relié au pôle négatif de la dynamo au moyen d'un balai métallique frottant sur son arbre.

L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain, puis on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse variable suivant la densité du courant [3]. Dès que le courant est établi, l'étain commence à se déposer sur le disque sous forme d'une masse spongieuse. Lorsque le dé-

(1) Rappelons que le plomb dans cet état constitue une excellente matière active pour les accumulateurs de n'importe quel système et particulièrement pour les accumulateurs du système D. Tommasi.

(2) Cette cuve peut être construite en ardoise ou en bois de pitchpin recouvert de chatterton (goudron 1 partie ; résine 1 partie ; gutta-percha 3 parties).

(3) Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, la plupart des métaux tels que l'étain, le plomb, le zinc, le cuivre, etc. sont d'autant plus compacts ou moins spongieux que la vitesse de rotation du disque est plus rapide.

Remarque sur l'expression. « Densité de courant ».

Cette expression, qui revient à chaque instant dans l'application comme dans la théorie, n'est pas toujours bien comprise et demande à être plus explicitement définie pour qu'aucun malentendu ne soit possible.

C'est dans l'électrochimie surtout que la « densité de courant » joue un rôle important, car, en la faisant varier on peut modifier les propriétés physiques et chimiques des corps mis en liberté par la décomposition électrolytique.

C'est ainsi qu'avec une densité faible de courant les métaux sont le plus souvent déposés d'une manière très adhérente, sous forme cristalline, tandis qu'avec une densité plus forte, ils sont ordinairement précipités sous forme de poudre noirâtre ou brune n'adhérant aucunement à la cathode. Les métaux facilement oxydables sont déposés à la cathode à l'état d'oxydes, lorsque la densité de courant est faible et à l'état métallique lorsqu'elle est forte.

On appelle ordinairement *densité de courant* « le quotient d'une intensité par la surface qu'il traverse » ou, ce qui revient au même, « le nombre d'ampères qui passe par unité de surface d'électrodes ».

L'unité de surface adoptée en électrochimie est généralement le décimètre carré ; toutefois, il règne une certaine confusion sur les dimensions de la surface à laquelle s'applique cette unité. Aussi serait-il désirable que les électrochimistes s'entendissent sur la façon dont il convient de définir la densité de courant ; dans cette densité, il y a deux facteurs dont l'un mesurable : c'est l'intensité, et dont l'autre aurait besoin d'être mieux défini : c'est la surface.

A quoi se rapporte en effet cette dernière ?

Aux cathodes seules ou aux anodes seulement ou aux deux électrodes ensemble ? Puis est-ce à une face seulement des électrodes ou aux deux ?

pôt d'étain a acquis une épaisseur suffisante et que l'on juge convenable de l'enlever, on interrompt le courant et l'on serre les racloirs. Par suite de leur frottement contre les faces du disque, l'étain spongieux se détache et tombe dans des gouttières inclinées qui l'amènent sur un tamis en toile métallique. L'étain est égoutté et puis lavé. Le liquide qui s'écoule est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint sa densité primitive et après refroidissement il est introduit dans l'électrolyseur.

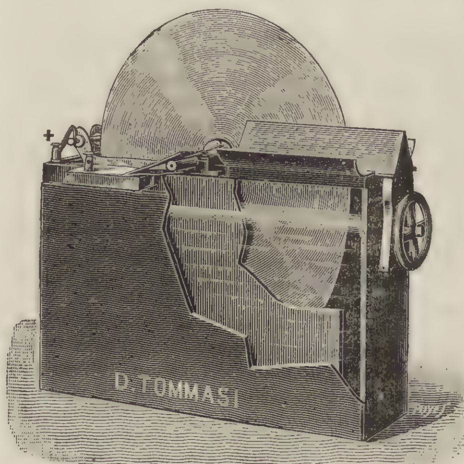
Les nombreux avantages que présente le procédé D. Tommasi, pour l'obtention de l'étain spongieux, peuvent se résumer ainsi :

1° La polarisation est totalement supprimée (1) :

a) Par la rotation du disque qui constitue la cathode ;

b) Par le frottement des racloirs contre les faces opposées du disque, lorsqu'on les rapproche pour enlever l'étain, opération qui favorise en même temps le départ de l'hydrogène.

2° L'étain qui se précipite sur le disque, vu sa faible adhérence, ne tarderait pas à se détacher et à tomber au fond du bain si l'on n'avait soin de le recueillir fréquemment et, pour ainsi dire, au fur et à mesure qu'il se dépose, d'où les avantages suivants : *a*) Diminution considérable de la résistance électrique du bain, puisque l'on peut rapprocher aussi près que possible les anodes de la cathode, sans qu'il puisse se produire entre elles des courts-circuits toujours nuisibles dans toute décomposition électrolytique.



b) Economie considérable du courant électrique, due à la diminution de la résistance du bain par suite du rapprochement possible des électrodes.

3° La densité des diverses couches du liquide traversé par le courant électrique est partout la même grâce à la rotation du disque qui les agite et les mélange sans cesse et, par conséquent, empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain, comme cela a lieu pour les électrolyseurs ordinaires où le liquide est en repos.

Cela dit, voyons à présent quel serait le coût de l'électro-déposition de l'étain.

Mais avant d'aborder cette question, il convient de dire un mot sur le rapport que nous avons trouvé expérimentalement entre l'énergie mécanique consommée et la quantité d'étain obtenue suivant la composition du bain.

Si l'on emploie une solution de soude caustique à 40 % comme électrolyte, on observe un fort dégagement de gaz, mais l'étain ne se dépose pas sur le disque-cathode.

En ajoutant au bain 4 % de chlorure stanneux, on obtient un dépôt brunâtre et le dégagement gazeux devient plus faible. Pour avoir de bons résultats, il faut employer soit un bain de chlorure stanneux, soit une solution à 10 % d'acide chlorhydrique, ou mieux encore une solution de chlorure stanneux additionnée d'acide chlorhydrique.

Parmi les nombreuses expériences que nous avons faites à ce sujet, en voici une qui peut être considérée comme une bonne moyenne et qui va nous fournir la quantité d'étain libérée par ampères-heure par une puissance donnée.

Nombre de bains	1	Puissance	120 watts
» de disques-cathodes	1	Durée de l'expérience	1 heure
Diamètre du disque	30 centimètres	Poids de l'étain fondu trouvé	76 grammes
Nature du disque	cuivre	» » calculé	88 »
Nombre d'anodes	2	Différence	12 »
Nature des anodes	étain	» en centièmes	13,60
Electrolyte { Eau	5000 grammes	Etain déposé par chev.-h. trouvé (*a*)	380 grammes
Electrolyte { Chlorure stanneux	1000 »	» » calculé (*b*)	440 »
Electrolyte { Acide chlorhydrique	100 »	Différence	60 »
Intensité du courant	40 ampères	Rendement *a* : *b*	86,36
Force électromotrice	3 volts		

Avec un électrolyseur ayant un disque-cathode de 3 mètres de diamètre, on pourra donc déposer 4400 grammes d'étain par cheval-heure, soit 105 kilogrammes par journée de 24 heures.

(1) Faisons observer que la polarisation des électrodes peut se produire, même si la force électromotrice du courant est inférieure à celle nécessaire à la décomposition de l'électrolyte. C'est ainsi, par exemple, que l'on a pu constater la polarisation des électrodes d'un voltamètre à eau acidulée à l'aide d'un courant de 0,008 volt. Mais dans ce cas, ainsi que nous l'avons fait remarquer, la polarisation des électrodes ne doit pas être attribuée à une véritable électrolyse du liquide (la force électromotrice de décomposition de l'eau est de 1,5 volt), mais plutôt à une électropseudolyse (Voir pour plus de détails, le *Traité d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 31.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 mars. — Propagation du mouvement d'un centre, dans un milieu élastique, homogène et isotrope, caractères de l'onde totale. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur les quasi-ondes de choc au sein des fluides mauvais conducteurs de la chaleur. Note de M. P. Duhem.

— Sur les effets de la tuberculine absorbée par le tube digestif chez les animaux sains et chez les animaux tuberculeux. Note de MM. A. Calmette et M. Breton.

Il résulte de cette note que, chez les animaux tuberculeux ou suspects de tuberculose, la réaction diagnostique peut aussi bien s'obtenir par l'ingestion que par l'inoculation sous-cutanée de la tuberculine.

— L'évolution des mammifères tertiaires ; importance des migrations. Note de M. Charles Dépéret.

— Sur la septième campagne scientifique de la *Princesse Alice*. Note de S. A. S le prince Albert de Monaco.

Le prince de Monaco fait hommage à l'Académie du fascicule 59 du *Bulletin du Musée océanographique de Monaco*. Ce fascicule a pour titre : *Notes préliminaires sur les gisements de mollusques comestibles des côtes de France. Les côtes de la Loire à la Vilaine* avec 1 carte et 2 planches par M. L. Joubin.

— M. Ernest Solvay soumet à l'Académie un mémoire : *Sur l'organisation et la possibilité de la self-organisation de la réaction chimique.*

— M. le Président du IIIe Congrès des médecins de la langue française de l'Amérique du Nord invite l'Académie à se faire représenter à ce Congrès qui tiendra ses séances aux Trois Rivières, les 26, 27 et 28 juin prochain.

— M. le Secrrtaire général signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants : 1° *Précis de médecine légale*, par A. Lacassagne ; 2° deux volumes de la *Vie des animaux illustrée*, publiée sous la direction de M. Edmond Perrier ; *Les Mammifères*, par A. Menegaux.

— Observations de la Comète 1906, faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M E. Esclangon.

— Sur les forces motrices de contact entre métaux et liquides et sur un perfectionnement de l'ionographe. Note de M. Charles Nordmann.

— De la vibration sympathique d'une corde grave à l'appel d'une corde aiguë et des conséquences possibles qui en découlent. Note de M. Edmond Bailly.

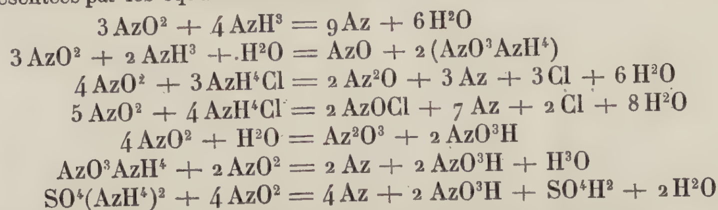
— Action de l'acide sulfurique à chaud sur les sels de platine et d'iridium en présence du sulfate d'ammonium. Note de M. Marcel Delépine.

En étudiant l'action de l'acide sulfurique sur le platine iridié à 10 %, M. Delépine a obtenu des solutions sulfuriques vertes d'où il a pu extraire les sels ammoniacaux de deux acides iridosulfuriques, l'un vert, l'autre brun ; en outre, il s'est assuré que le sulfate vert décrit par M. Lecoq de Boisbaudran était également un sel d'acide complexe (et non un sel double), de sorte qu'à l'heure actuelle, il se trouve en présence de trois sortes de sels iridosulfuriques fortement colorés : 1° Des sels vert bleu précipitables en bleu par les sels de baryum et de strontium décomposables à froid et lentement par l'ammoniaque avec coloration violette ; 2° des sels verts que ne précipite pas le chlorure de baryum en solution neutre, mais qu'il précipite en brun verdâtre en milieu alcalin ; 3° des sels brun olivâtre non précipitables par le chlorure de baryum neutre précipitant en brun en présence d'ammoniaque.

Dans ces corps l'acide sulfurique est donc masqué.

— Action du peroxyde d'azote sur l'ammoniaque et quelques sels ammoniacaux. Note de MM. Besson et Rosset.

L'action du peroxyde d'azote sur le gaz ammoniac et sur quelques sels ammoniacaux donne lieu à des réactions représentées par les équations suivantes :



$$3\,AzO^2 + 4\,AzH^3 = 9\,Az + 6\,H^2O$$
$$3\,AzO^2 + 2\,AzH^3 + H^2O = AzO + 2\,(AzO^3AzH^4)$$
$$4\,AzO^2 + 3\,AzH^4Cl = 2\,Az^2O + 3\,Az + 3\,Cl + 6\,H^2O$$
$$5\,AzO^2 + 4\,AzH^4Cl = 2\,AzOCl + 7\,Az + 2\,Cl + 8\,H^2O$$
$$4\,AzO^2 + H^2O = Az^2O^3 + 2\,AzO^3H$$
$$AzO^3AzH^4 + 2\,AzO^2 = 2\,Az + 2\,AzO^3H + H^2O$$
$$SO^4(AzH^4)^2 + 4\,AzO^2 = 4\,Az + 2\,AzO^3H + SO^4H^2 + 2\,H^2O$$

— Action du chlorure de silicium sur le cobalt. Note de M. Em. Vigouroux.

1° A température élevée, le chlorure de silicium est réduit par le cobalt avec formation de chlorure métallique qui se volatilise et d'un cobalt-silicium qui reste ; 2° vers 1 200° à 1 300° l'action cesse, c'est-à-dire que la saturation est atteinte lorsque l'alliage renferme 19 à 20 % de silicium combiné ; 3° cette limite de siliciuration correspond à la formule Co^2Si.

— Sur le dilactide de l'acide lactique gauche. Note de MM. E. Jungfleisch et M. Godchot.

Le dilactide *l* présente avec le dilactide *d* de grandes ressemblances, il cristallise comme lui en cristaux orthorhombiques et hémièdres, mais les facettes hémiédriques y sont orientées en sens inverse. La décroissance de son pouvoir rotatoire avec la dilution est semblable à celle donnée de même par le dilactide *d*. L'action de l'eau froide le transforme en acide lactyllactique *l* fortement dextrogyre, puis en acide lactique *l* faiblement lévogyre. Enfin le dilactide *l* se combine avec le dilactide *d* pour former le dilactide $(l + d)$.

— Méthode de détermination des matières étrangères contenues dans les cacaos et les chocolats. Note de MM. F. Bordas et Touplain.

La méthode consiste à immerger le cacao dans des liquides de densités variables de 1,340 à 1,600. Avec le tétrachlorure de carbone mélangé à des proportions variables de benzène, on obtient des liquides de degré voulu.

Voici quelques exemples :

Pour des densités de	Insolubles des	Caractères
1,340	Tourteaux d'arachides	Précipite
1,435	» »	Surnage
1,400	Germes de cacao	Précipite
1,440	» »	Surnage
1,440	Cacao pur	Précipite
1,500	» »	Surnage
1,500	Coques	Précidite
1,530	»	Surnage
1,510	Fécule de pommes de terre	Précipite
1,525	» » »	Surnage
1,600	Matières ocreuses ou minérales	Précipite

— Sérum antioxydasique polyvalent. Note de M. C. Gessard.

— Contribution à l'anatomie systématique de quelques genres de Fougères. Note de M. Ferdinand Pelourde.

— La fécondation nucléaire chez les Mucorinées. Note de M. Dangeard.

— Sur l'Hylochœrus Meinertzhageni O. Ths. Note de MM. Maurice de Rothschild et Henri Neuville.

— Structure des cœcums ou appendices filiformes de l'intestin moyen des Phyllies (*Phyllium crurifolium.* Audinet Serville). Note de M. L. Bordas.

— A propos de l'anatomie comparée des Sipnunculides. Note de M. Marcel-A. Hérubel.

— Sur l'évolution des prétendues Coccidies des Céphalopodes. Note de M. Th. Moroff.

— Sur une nouvelle maladie myxosporidienne de la Truite indigène. Note de M. L. Léger.

— Analyse des bacilles tuberculeux. Note de M. G. Baudran.

L'analyse a portée, d'une part, sur des bacilles morts et, d'autre part, sur des bacilles vivants :

1° Les bacilles morts, séparés des matières étrangères, puis lavés à l'eau distillée froide, sont séchés à basse température ou dans le vide sulfurique.

Deux méthodes furent employées : l'une à l'acide chlorhydrique ; l'autre, celle des épuisements successifs (alcool, xylène, benzène, etc.).

Une quantité déterminée, 20 à 30 grammes de corps bacillaires, est mise au bain-marie à 50° pendant huit à dix jours avec 500 grammes d'acide chlorhydrique à 1 %. On laisse refroidir et l'on sépare mécaniquement la matière surnageante, graisse et lécithine. On lave à l'eau la partie surnageante pour enlever l'acide chlorhydrique, puis on traite par un mélange de 2 parties d'éther et 1 partie de benzine. On dissout aussi la graisse et la lécithine ; l'addition d'acétone laisse déposer à froid la lécithine distéarique, les matières grasses sont obtenues par évaporation de la liqueur et on les saponifie pour doser les acides gras. Les bacilles recueillis sur un filtre, lavés et séchés sont traités par le mélange éthérobenzénique qui dissout la cholestérine ou plutôt l'isocholestérine qui n'est autre chose qu'un hydrate de cholestérine analogue à la terpine et qui donne l'odeur de jacinthe à la tuberculine. Le résidu, après traitement à l'éther et à la benzène, est constitué par de la cellulose, qui contient du fer et des traces de manganèse ainsi que de la chaux et de la silice, etc.

La partie liquide du traitement par l'acide chlorhydrique dévie à droite le plan de la lumière et réduit la liqueur de Fehling, elle contient de la nucléine, des albuminates et un corps de nature alcaloïdique.

Dans la méthode des épuisements successifs, on traite d'abord par l'alcool absolu pur, par le xylène. Tous les liquides sont réunis, on précipite par l'acide acétique, presque toute la cholestérine se précipite, l'addition d'acétone précipite la lécithine distéarique, et on procède, pour la matière grasse, comme précédemment. Enfin, les bacilles, privés de tout liquide extracteur, sont traités par l'acide chlorhydrique, la soude permet d'isoler la nucléine et enfin, il reste la cellulose.

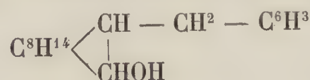
Les bacilles vivants sont d'abord traités par le chloroforme, on obtient ainsi la cholestérine, puis on traite par le mélange éthérobenzénique, l'acétone précipite la lécithine, on dose les graisses. L'action de l'alcool absolu donne, après évaporation et reprise par l'eau, des anéroxydases. Le traitement par l'acide chlorhydrique permet d'isoler la nucléine et un alcaloïde.

Voici les proportions des différents produits trouvés :

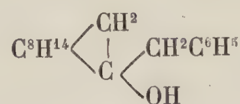
Substances grasses		36 à 44
Cholestérine	5 à 7	
Stéarine	15 à 18	
Oléine	10 à 12	
Lécithine distéaréique	6 à 7	
Nucléine		3 à 4
Cellulose		3,60 à 5,50
Fer		0,006 à 0,008
Manganèse		traces
Substances albuminoïdes		50 à 56

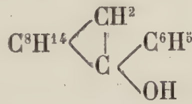
— La réaction du sang, fonction de la nutrition (loi de physiologie générale). Note de M. Jean Gautrelet.
— Sur les glaciers pléistocènes dans les vallées d'Andorre. Note de M. Marcel Chevalier.
— Les volcans du Livradois et de la Comté (Puy-de-Dôme). Note de M. Ph Glangeaud.
— Sur la tectonique de la zone d'Ivrée et de la zone du Strona. Note de M. Emile Argand.
— Les sédiments à diatomées de la zone du Tchad. Note de MM. Paul Petit et H. Courtet.
— M. Blot adresse un mémoire : *Sur un turbinomoteur à vapeur.*

Séance du 19 mars. — Observations de nébuleuses. Note de M. Bigourdan.
— Sur la distillation du titane et sur la température du soleil. Note de M. Moissan.
Après s'être compendieusement étendu dans la description de vagues expériences de volatilisation du titane ; M. Moissan qui commence à présenter tous les symptômes de la mégalomanie, avec l'aplomb sans borne dont il est coutumier poursuit de la manière suivante :
« Cet ensemble d'expériences sur la distillation des métalloïdes et des métaux nous conduit à une conclusion plus importante.
« On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet ».
C'est M. Moissan qui va mettre tout le monde d'accord avec la compétence qu'on lui connaît et au moyen d'une déduction bien simple (aux innocents les mains pleines) dont le lecteur appréciera la profonde logique.
« Nous venons, dit-il, d'amener à l'état gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la surface de la terre. Or, la température maximum de l'arc électrique a été mesurée par M. Violle et reconnue voisine de 3 500°. A cette température tous les corps connus sont donc gazeux et, *par suite, la température du soleil ne devrait pas s'élever au-dessus de* 3 500. Mais nos expérieuces (elles sont propres) ayant été faites à la pression atmosphérique, il va de soi que des pressions plus ou moins grandes pourront modifier les phénomènes d'ébullition des différents corps simples ou composés. Seulement, ces températures seront loin d'atteindre les chiffres beaucoup trop élevés indiqués autrefois, et oscilleront vraisemblablement entre le chiffre de M. Wilson 6 500° et ceux de M. Violle compris entre 2 000 et 3 000° *en se rapprochant vraisemblablement de ces derniers* ».
— Et voilà pourquoi notre fille est muette.
Pourquoi la température du soleil ne devrait-elle pas s'élever au-dessus de 3 500° ? pourquoi les chiffres vrais se rapprocheraient-ils plutôt du chiffre de M. Violle que de celui de M. Wilson ? comment cela se déduit-il des expériences de M. Moissan et quel rapport tout cela a-t-il avec la volatilisation du titane ?
Notez que l'auteur ne sait rien sur la loi des tensions de vapeur du titane, ni sur la pression à la surface du soleil, mais un esprit aussi borné n'est pas pour s'embarrasser de détails aussi futils.
M. Moissan se dispose à aller parader au congrès de Rome, il parlera de la distillation des métaux en passant bien entendu sous silence les antériorités, de la température du soleil et de la lune, du siliciure de carbone ; il parlera de tout, mais gageons qu'il oubliera de répondre aux articles de notre collaborateur M. Ch. Combes qui a montré de la manière la plus évidente que M. Moissan s'est moqué du monde savant en annonçant la réalisation de la synthèse du diamant, et nous a servi à ce sujet une suite de théories complètement erronées.
Espérons que M. Moissan aura plus de succès à Rome qu'aux Etats-Unis en 1896. Lorsque les chimistes américains lui demandèrent de leur montrer à faire du diamant et lui offrirent les chutes du Niagara comme source d'électricité, il fut obligé de prendre piteusement la fuite pour échapper aux conséquences de ses rodomontades. Pourquoi donc n'a-t-il jamais fait part à l'Académie de ce petit incident, de son premier voyage en Amérique ?
— Benzyl et phénylbornéols et leurs produits de déshydratation, les benzyl et les phénylcamphènes. Note de MM. Haller et E. Bauer.
Les bornéols et isobornéols fournissent par déshydratation des camphènes, qui traités par l'acide acétique seul ou en présence d'acide sulfurique, donnent naissance à des éthers sels d'isobornéols. Dans cette note les auteurs annoncent qu'ils ont eu pour but de préparer les benzylbornéols secondaires et les benzyl et phénylbornéols tertiaires ainsi que leurs produits de déshydratation, les benzyles et phénylcamphènes. Les benzylbornéols secondaires sont obtenus par réduction du benzylcamphre.



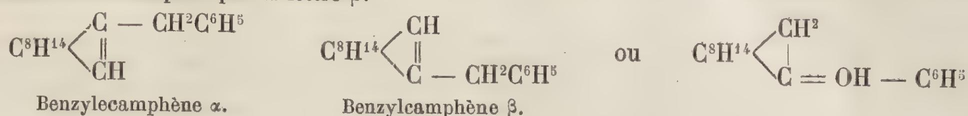
Quant aux benzyl et phénylbornéols tertiaires, on les obtient au moyen des composés organomagnésiens du chlorure de benzyle et du bromure de phényle se déshydratant avec facilité, d'où la formule de constitution.





Il résulte de tout cela que les produits de déshydratation des deux séries d'alcool substitués secondaires et tertiaires seront, les premiers, des benzylcamphènes α si on conserve au groupe CH^2 la dénomina -

tion α, tandis que les seconds rappeleront des benzyl et phénylcamphènes β si l'on désigne le carbone du radical CO du camphre par la lettre β.



Benzylecamphène α. Benzylcamphène β.

Le benzylbornéol α est un liquide visqueux passant entre 179-181° sous 13 millimètres sa densité $D_4^{18} = 1{,}1325$ et son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +26°,10'$. Déshydraté par l'anhydride phtalique ce bornéol donne du benzylcamphène distillé à 170-171° sous 20 millimètres. Si l'on emploie l'anhydride formique, on obtient un liquide distillant à 160-161° sous 10 millimètres et présentant la composition du benzylcamphène. Avec l'acide pyruvique il se forme aussi un liquide distillant à 157-160° qui est constitué aussi par du benzylcamphène.

La façon dont se comporte le benzylbornéol α vis-à-vis des acides formique, acétique et vis-à-vis de l'anhydride phtalique, tous composés qui agissent comme déshydratant prouvent nettement que le benzylbornéol est un mélange de benzylbornéol droit et de son stéréoisomère le benzylisobornéol. Car l'on sait que l'isobornéol se déshydrate très facilement sous l'influence des acides formique et pyruvique, tandis que le bornéol s'éthérifie dans ces conditions pour donner naissance à du formiate et du pyruvate de camphol.

Le benzylbornéol tertiaire est constitué par une huile bouillant à 169-170° sous pression de 10 à 11 millimètres. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est $(\alpha)_D = 12°$. Il ne se combine pas à l'isocyanate de phényle.

Le β benzylcamphène obtenu par déshydratation du benzylbornéol tertiaire est un corps distillant entre 150 et 161° sous 11 millimètres et cristallisant au sein de la glace en aiguilles blanches fusibles à 24°.

En même temps que ce corps il se produit du benzylidène hydrocamphène dans la déshydratation du benzylbornéol tertiaire.

Le phénylbornéol tertiaire est un corps cristallisé fondant à 40-41°, il distille à 157-154° sous 12 millimètres. Par déshydratation au moyen de l'acide pyruvique il fournit du phénylcamphène. Ce dernier distille à 141° sous une pression de 10 millimètres de densité $D_{11}^{18} = 0{,}9736$ et son pouvoir rotatoire $(\alpha) = +7°,5$.

— Sur les facies de variation de certaines syénites néphéliniques des îles de Los. Note de M. A. Lacroix.

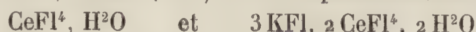
— Sur des Gennadas ou Pénéides bathypélagiques. Note de M. E. L. Bouvier.

Sur la feuille de Gap au $\frac{1}{80\,000}$. Note de M. Michel Lévy.

— Sur les fonctions qui dépendent d'autres fonctions par M. Vito Volterra.

— M. Moissan présente à l'Académie le tome cinquième du *Traité de chimie minérale* publié sous sa direction. Ce tome est le dernier de l'ouvrage.

Il est fort heureux pour l'éditeur que ce traité ait été écrit par tout le monde, sauf par M. Moissan. On se rappelle encore les quelques articles dont on l'avait chargé pour le dictionnaire de Würtz. Ceux-ci avaient dû être entièrement refaits par Friedel qui, bon enfant, n'en laissa pas moins la signature H. M. Au moins lui était capable de juger et de revoir les articles de ses collaborateurs. Comme Friedel n'était plus là pour corriger les erreurs de M. Moissan, il lui est arrivé pour ce nouveau traité dans le petit nombre de pages qu'il a écrites tout seul de manifester clairement son incapacité. Voir p. 12 de *sa classification* des corps simples. Il attribue en particulier à M. Hinrichs l'expérience de Schützenberger sur la décomposition du nitrate de cuivre, expérience que Schützenberger avait imaginée comme confirmation de la thèse d'Hinrichs. Mais ce qui mérite d'être particulièrement signalé c'est la façon dont il a rédigé l'article fluor. On sait que le fluor dont M. Moissan s'est attribué « la découverte » *a été isolé* pour la première fois, en 1882, par Bohuslav Brauner, professeur de chimie à l'Université de Prague. Le Dr Brauner [1] décrivit (*Trans.*, **1882**, 41-68) deux composés nouveaux,



$$CeFl^4, H^2O \quad \text{et} \quad 3\,KFl, 2\,CeFl^4, 2\,H^2O$$

qui, chauffés modérément, perdent leur eau de cristallisation et chauffés fortement dégagent du fluor. Le gaz obtenu ressemble, en effet, à l'acide hypochloreux et décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode. M. Moissan a fait remarquer, depuis, qu'il était possible que les fluorures riches en fluor soient décomposés en fluorures moins halogénés avec mise en liberté de fluor ; *mais il n'a pas cité* [2] *le travail de l'auteur.* Ce fait était cependant connu, car Mendeleieff dans ses « Principes de Chimie » dit, en parlant, de cette expérience : « Le gaz obtenu est certainement du fluor »...

N'ayant pas le premier isolé le fluor on aurait pu croire qu'il aurait fait vis-à-vis de ce métalloïde ce que Gay-Lussac fit vis-à-vis de l'iode. Et la détermination du poids atomique du fluor devait lui permettre de rendre son nom inséparable de cet élément dans les ouvrages. Or, comme le font remarquer Clarke [3] et Hinrichs [4] :

(1) *Journal of the Chemical Society*, juin **1894**, p. 393 et *Moniteur scient.*, septembre **1894**, p. 696.
(2) S'il l'avait cité que serait devenue sa réclame dans les journaux politiques, pour se faire sacrer illustre chimiste et à l'Institut pour passer sur le dos de Grimaux ? (N. D. L. R.)
(3) *Recalculations*, Washington, **1897**, pp. 278, 279, 280.
(4) *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 35 ; p. 243.

« M. Moissan dans la détermination du poids atomique de l'élément qu'il a isolé, le fluor, *ne présente aucune des données* de l'expérience directe nécessaire pour estimer ses déterminations. Il déclare simplement qu'il a obtenu tel résultat. »

On aurait pu espérer que tenant compte de ces critiques, il aurait profité de la publication de ce Traité de chimie minérale pour publier tardivement, mais mieux vaut tard que jamais, *la preuve* permettant de convaincre MM. Clarke et Hinrichs que ses déterminations n'étaient pas « sans valeur aucune (1) ». S'il n'a pas déterminé le poids atomique du fluor, M. Moissan a, par contre, trouvé (2) pour la densité du fluor libre D = 1,264 — 1,264 — 1,262 — 1,270 à la température et à la pression normale (*Ann. ch. phys.*, [6] XXV — 131).

« Il n'a point expliqué la contradiction existant entre ces valeurs et la valeur théorique d = 1,3165 pour Fl = 19.05. »

De sorte, qu'en réalité, on se demande ce qui reste à M. Moissan à propos du fluor. — Il ne l'a pas isolé le premier, mais bien longtemps après le Dr Brauner; il n'a pas osé publier ses données expérimentales permettant de vérifier son poids atomique de fluor ; — enfin il a trouvé une densité en contradiction avec la valeur théorique sans y avoir pris garde.

Cette dernière remarque fut si sensible à M. Moissan que le *Bulletin de la Société chimique* qui publia aussi la traduction de l'article du *Journal of the Chemical Society*, en bon flatteur, s'empressa de supprimer cette précédente phrase de l'article du journal anglais.

— M. O. M. Lannelongue fait hommage à l'Académie de ses « Leçons de clinique chirurgicale.

— M. Mascart fait hommage à l'Académie du fascicule II (1902) et du fascicule III (1903) des *Annales du bureau central météorologique.*

— MM. Grandidier et Trouessart sont proposés en première et seconde ligne pour la chaire de zoologie (mammifères et oiseaux) vacante au muséum d'histoire naturelle.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Le précis de diagnostic chimique, microscopique et parasitologique de MM. Jules Guiart et L. Grimbert.

— Observations de la comète Kopff (1906 *b*) faites à l'équatorial coudé de l'observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Observatoires de la comète (1906 *b*) faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m. Note de MM. Sy et Villatte.

— Sur les affixes des racines d'un polynome de degré n et du polynome dérivé. Note de M. Juhel-Renoy.

— Nouvelle résolution du problème de l'induction magnétique pour une sphère. Note de M. Tommaso Boggio.

— Sur résistance d'émission d'une antenne. Note de M. C. Tissot.

— Sur le mécanisme de la lumière positive. Note de M. P. Villard.

— Sulfure d'antimoine et antimoine. Note de MM. Chrétien et Guinchant.

Il résulte de cette note : 1° que le sulfure d'antimoine éprouve au moment de la fusion une dilatation d'environ 17 % et que sa densité reste, à toute température, très inférieure à celle de l'antimoine ; 2° quand on ajoute de l'antimoine au sulfure, on constate que l'antimoine additionnel varie à peu près du simple au double (de 11,3 à 22 entre 539° et 1180°). Le rapport $p = \frac{Sb \text{ additionnel}}{\text{masse totale}} \times 100$ peut se représenter très approximativement en fonction de la température t par deux droites d'inclinaisons très différentes :

$$p = 20,33 + \frac{1}{30}(t - 810) \text{ au-dessous de } 810°)$$

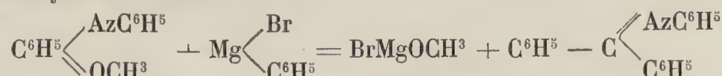
$$p = 20,33 + \frac{3}{1\,000}(t - 810) \text{ au-dessus de } 810°.$$

La quantité d'antimoine dans le liquide reste à peu près constante à partir de 810°. Elle correspond à un mélange qui renferme 22,5 % de soufre ; le composé SbS exigerait 21,11.

Les dissolutions à température élevée ne sont pas conductrices à l'état solide dans les parties qui ont été refroidies brusquement; les dissolutions ou parties de dissolution qui n'ont pas été congelées instantanément sont, au contraire, très conductrices. La conductibilité est due à l'antimoine qui s'est séparé du sulfure sans avoir le temps de se déposer et reste à l'état pulvérulent emprisonné dans la masse.

— Action des imino-éthers et imino-chlorures sur les dérivés organo-magnésiens. Note de M. R. Marquis.

Si l'on fait réagir sur les dérivés organo-magnésiens les imino-éthers substitués à l'azote il ne se produit aucune réaction dans les conditions ordinaires, mais si l'on remplace l'éther par le toluène, en chauffant à 100° on voit alors une réaction nette se produire. Il y a formation de l'anile de la benzophénone en prismes jaunes fusibles à 112°.



L'acide chlorhydrique transforme facilement l'anile en benzophénone. Cependant cette réaction n'est pas générale, car elle n'a réussi ni avec le bromure d'isoamylmagnésium et le phényliminoacétate d'éthyle, ni avec le bromure de propylmagnésium et le phényliminopropionate d'éthyle ou le bromure d'o-tolyle et l'iodure de p-tolylmagnésium et le phényliminobenzoate d'éthyle.

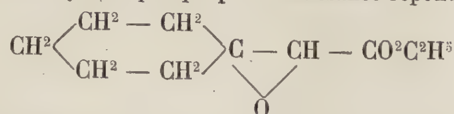
Le meilleur résultat obtenu dans cette voie a été dans l'action de chlorure de benzylmagnésium sur

(1) Hinrichs. — *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 35, p. 243.
(2) (*Journal of the Ch. Soc.* et *Monit. scient.*, *id. ibid.*)

e phényliminochlorure de benzoyle en solution éthérée. Le produit hydrolysé par l'acide sulfurique à 10 % bouillant donne de la désoxybenzoïne.

— Préparation d'éthers glycidiques et d'aldéhydes dans la série hexahydroaromatique. Note de MM. Georges Darzens et P. Lefébure.

On obtient des éthers glycidiques de la série hexahydroaromatique en faisant réagir, par exemple, vers 0° un mélange à molécules égales d'éther d'acide monochloracétique et de cyclohexanone en présence du sodium. L'oxyde cyclohexylacétique qui prend naissance répond à la formule.



C'est un liquide incolore légèrement visqueux qui bout à 128-129° sous 17 millimètres; saponifié par une lessive alcaline il donne l'acide correspondant. Ce dernier hydrolysé dans un vide inférieur à 30 millimètres se scinde en gaz carbonique et aldéhyde hexahydrobenzoïque bouillant à 155-158° sous la pression atmosphérique et à 75-78° sous 20 millimètres.

On a préparé de cette façon l'éther de l'oxyde-o-méthylcyclohexylacélique bouillant à 120°-130° sous 15 millimètres d'où l'on obtient l'aldéhyde o-méthylhexahydrobenzoïque qui bout à 61°-62° sous 15 millimètres. L'éther de l'oxyde de m-méthylcyclohexylacétique et l'aldéhyde m-méthylhexahydrobenzoïque ont été préparés de la même manière ainsi que le dérivé para.

Cette méthode d'obtention des aldéhydes hexahydroaromatiques est donc générale.

— Structure et origine probable du minerai de fer magnétique de Diélette (Manche). Note de M. L. Cayeux.

— Sur les Gastéropodes Nudébranches et sur les Marseniadés de l'Expédition antarctique du Dr Charcot. Note de M. A. Vayssière.

— Sur la structure de la paroi sporale des Myxosporidies. Note de MM. Léger et E. Hesse.

— Un genre de Lamellibranches à bouches multiples. Note de M. Paul Pelseneer.

— Rayons X et activité génitale. Note de M. F. Villemin.

— Sur la maladie de la Graisse des vins. Note de MM. E. Kayser et E. Manceau.

Un vin renfermant du sucre, aliment nécessaire, et particulièrement du lévulose, ne peut devenir gras que si sa composition est favorable à la multiplication du ferment. Les facteurs les plus importants sont : l'acidité libre, l'alcool, les matières azotées, les sels de potasse. Les vins en fermentation lente ou gênée sont plus exposés en raison de la présence de l'acide carbonique qui protège les ferments gras contre l'action de l'air.

— Sur la toxine et l'antitoxine cholériques. Note de MM. Brau et Denier.

— Sur les lois de l'élasticité musculaire et leur application à l'Energétique. Note de M. Charles Henry.

— Nouvelles données paléontologiques sur le Dévonien de l'Ahenet accidental (Mission de MM. R. Chudeau et E. F. Gautier). Note de M. Emile Haug.

— Sur la faune du terrain houillier inférieur de Baudour (Hainaut). Note de M. J. Cornet.

— Sur la flore du terrain houillier inférieur de Baudour (Hainaut). Note de M. Armand Renier.

— Le calcaire et l'argile dans les fonds marins. Note de M. J. Thoulet.

M. Edmond Seux leur adresse une Note sur un mode de construction des plans aéroplanes permettant d'augmenter, dans de notables proportions, leur valeur sustentatrice et leur stabilité de route.

— M. Leonardo Ricciardi adresse une Note sur la Chimie dans la genèse et dans la chronologie des roches éruptives.

Séance du 26 mars. — Méthodes pour la recherche des particules lumineuses mêlées aux gaz de la chromosphère et des protubérances solaires. Application pendant l'éclipse de 1905. Note de M. H. Deslandres.

— Suite aux observations sur les *Gennadas* ou Sénéides bathypélagiques. Note de M. E. L. Bouvier.

— Sur les quasi-ondes de choc au sein d'un fluide bon conducteur de la chaleur. Note de M. P. Duhem.

— Sur le bassin oligocène de l'Ebre et l'histoire tertiaire de l'Espagne. Note de MM. Ch. Dépéret et L. Vidal.

MM. Simon Newcomb et Alexandre Agassiz, associés étrangers, sont désignés par l'Académie pour la représenter à la célébration du second centenaire de la naissance de Franklin.

Candidats désignés pour la chaire de Botanique (classification et familles naturelles des Phanérogames) vacante au Muséum :

En première ligne : M. Henri Lecomte.
En seconde ligne : M. Leclerc du Sablon.

M. Klein présente à l'Académie deux fascicules de l'édition allemande et un fascicule de l'édition française de l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques pures et appliquées*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance les Ouvrages suivants :

1° L'Electrométallurgie des fontes, fers et aciers par M. Camille Matignon.

2° The Selkirck range, par A. O. Wheeler, tome I.

3° Le fascicule 5 (Oiseaux) des Décades zoologiques de la Mission scientifique permanente d'exploration en Indo-Chine.

— Eclipse totale de Soleil du 30 août 1905. Protubérances solaires à deux couleurs. Note de M. J. Esquirol.

— Sur un carré magique. Note de M. G. Tarry.

— Sur la théorie des caractéristiques. Note de M. E. Goursat.

— Sur les ensembles discontinus. Note de M. L. Zoretti.

— Sur les surfaces hyperelliptiques définies par les fonctions intermédiaires singulières. Note de M. Louis Remy.

— Sur les déformations des voies de chemin de fer. Note de M. G. Cuénot.

— Sur un mode de construction des plans aéroplanes, permettant d'augmenter dans de notables proportions, leur valeur sustentatrice. Note de M. E. Seux.

— Evaluation de la puissance des objectifs microscopiques. Note de M. Malassez.

— Sur les variations des acides d'absorption d'un cristal dans un champ magnétique. Note de M. Jean Becquerel.

Les résultats les plus importants auxquels l'auteur est arrivé, sont les suivants :

En premier lieu, le déplacement de quelques bandes (n°s 6, 18 et 22) est beaucoup plus considérable que l'effet que l'on pouvait attendre d'après la grandeur du phénomène découvert par M. Zeeman dans les spectres des vapeurs métalliques.

En second lieu, il est intéressant d'observer que les bandes du spectre ordinaire se comportent d'une façon très différente suivant l'orientation de l'axe du cristal, bien que l'orientation de la vibration ordinaire reste la même par rapport au champ magnétique. Ces variations suivant l'orientation de l'axe optique dans le champ, semblent devoir donner des indications sur le degré de liberté des électrons en mouvement dans les cristaux biréfringents.

Enfin il existe une différence entre les intensités des composantes séparées par le champ magnétique. Peut-être cette inégalité résulterait-elle d'une orientation particulière des orbites, des électrons, conséquence des propriétés magnétiques du cristal.

Ces phénomènes de dissymétrie sont indépendants du sens du champ magnétique.

— Osmose gazeuse à travers une membrane colloïdale. Note de M. Jules Amar.

Une membrane colloïdale déterminée, parfaitement desséchée, se montre imperméable à l'acide carbonique quand il l'affecte par sa surface interne.

— Contribution à l'étude de la décharge intermittente. Note de M. G. Millochau.

— Nouvelles recherches sur les ampoules productrices de rayons X. Note de M. Nogier.

— Sur l'emploi de la lampe Cooper Hewitt comme source de lumière monochromatique. Note de MM. Ch. Fabry et H. Buisson.

— Sur l'isolement et sur les divers caractères atomiques du dysprosium. Note de M. G. Urbain.

Les terres rares qui, dans les fractionnements opérés, sont comprises entre le terbium et l'yttrium, se composent uniquement des constituants de la terre X soupçonnée par Soret dans les terres yttrifères fractionnées par Marignac.

Clève a donné à cette terre X le nom de *holmium* que l'usage a consacré, bien qu'il n'ait pu en séparer le terbium, l'yttrium et l'erbium, ainsi que l'établissent les recherches récentes de M. Forsling sur les produits préparés par le célèbre chimiste suédois.

— M. Lecoq de Boisbaudran a établi en toute vigueur que l'*holmium* défini par son spectre d'absorption était un mélange d'au moins deux éléments. Il a réservé le nom de *holmium* à l'élément qui donne les bandes considérées par Soret comme les plus caractéristiques de la terre X et le nom de *dysprosium* à une terre caractérisée par un spectre d'absorption présentant certains caractères spéciaux. La terre nouvelle de M. Lecoq de Boisbaudran, qui n'en avait obtenu que quelques décigrammes, n'avait pu être isolée, depuis M. Urbain a pu préparer 50 grammes d'une terre présentant les caractères spectraux du dysprosium avec une telle constance qu'il lui a été impossible jusqu'ici d'observer un indice permettant de la supposer complexe. Quatorze fractionnements consécutifs ont accusé le même poids atomique moyen : Dy = 162,49.

L'oxyde de dysprosium est blanc et ne se peroxyde pas par calcination dans l'oxygène. Les sels présentent nettement une coloration vert jaune. Les divers caractères des composés du dysprosium rangent cet élément dans la série des terres rares entre le terbium et le nouvel holmium. Outre son spectre d'absorption visible, le dysprosium présente un spectre ultra-violet particulièrement sensible et composé de bandes intenses et diffuses qui empiètent sur certaines bandes du terbium et du nouvel holmium et les masquent parfois totalement dans les mélanges :

Parmi les méthodes employées pour isoler cet élément, c'est la cristallisation des éthylsulfates qui a donné les meilleurs résultats.

— Sur la préparation industrielle de l'hydrure de calcium. Note de M. Georges F. Jaubert.

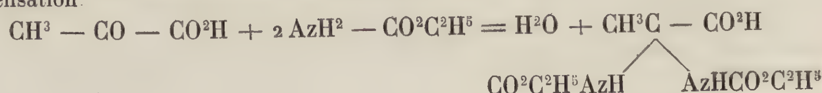
Le calcium est d'abord préparé par électrolyse de chlorure de calcium fondu, puis on obtient l'hydrure en chauffant le calcium dans un courant d'hydrogène.

— Sur l'action des leucomaines xanthiques sur le cuivre. Note de M. Slomnesco.

Dans toute solution d'un sel de cuivre, la theobromine, la théophiline, l'urée et probablement les autres bases xanthiques précipitent la moindre trace de cuivre, tandis que les alcalis en excès redissolvent leurs précipités. De là, un moyen de reconnaître la présence du cuivre dans les eaux.

— Sur un nouveau type de réactions d'équilibre. Note de M. L. J. Simon.

L'acide diuréthane pyruvique résulte de l'action de l'acide pyruvique sur l'uréthane en l'absence de tout agent de condensation



$$CH^3 - CO - CO^2H + 2\,AzH^2 - CO^2C^2H^5 = H^2O + CH^3C \begin{cases} CO^2C^2H^5AzH \\ AzHCO^2C^2H^5 \end{cases} - CO^2H$$

Dans cette préparation les choses se passent sensiblement comme dans le phénomène classique de l'éthérification d'un acide par un alcool en l'absence d'agent de condensation.

— Mode opératoire pour le dosage du cadmium. Note de M. Baubigny.

Le cadmium est précipité à la température de 85°-90° par l'acide sulfhydrique en laissant s'abaisser lentement la température du liquide. Quand elle est tombée à 50°-55°, on arrête le courant gazeux et on laisse refroidir en vase clos. On lave à l'eau distillée le précipité jeté sur un filtre, on l'essore sur du papier Joseph, on le calcine dans un creuset de Saxe qu'on place sur une capsule de porcelaine à fond plat, reposant elle-même sur un fourneau Wissnegg à flamme éclairante. Quand le filtre est bien calciné on transforme en sulfate que l'on calcine vers 400°-450°. On pèse le sulfate anhydre ainsi obtenu.

— Dosage de la matière albuminoïde dans le lait. Note de MM. Trillat et Sauton.

Ce procédé de dosage consiste à précipiter la matière albuminoïde du lait *après ébullition* par du formol. 5 gouttes de formol commercial pour 5 centimètres cubes de lait additionné de 25 centimètres cubes d'eau et porté à l'ébullition pendant 5 minutes.

— Sur l'action catalytique exercée par les sels alcalins et alcalino-terreux, dans la fixation de l'oxygène de l'air par les solutions de polyphénols. Note de M. E. Fouard.

— Formation et distribution des composés terpéniques chez l'oranger à fruits amers. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

— Sur un Cestode parasite des huîtres perlières déterminant la production des perles fines aux îles Gambier. Note de M. L. G. Seurat.

— Origine concrète et très précise des nerfs. Note de M. A. Barbieri.

— Sur l'hématogène et sur la formation de l'hémoglobine. Note de MM. L. Hugounenq et Albert Morel.

L'hématogène de l'œuf de poule soumis à l'hydrolyse donne un pigment noir qui présente des analogies avec l'hématine et auquel les auteurs ont attribué le nom d'hématovine.

— Hyperthermies opératoires aseptiques. Note de MM. Charrin et Jardry.

— Contribution à l'histoire du géosynclinal piémontais. Note de M. Emile Argant.

— Contribution à la géographie physique de l'Atlas marocain. Note de M. Louis Gentil.

— M. Graby annonce à l'Académie qu'il est arrivé à une solution très simple du problème de la Photographie des couleurs.

— M. G. van Mensbrugghe adresse une note : *Sur le danger des poussières dans les galeries des mines.*

Séance du 2 avril. — Photographies de protubérances solaires avec des écrans colorés dans l'éclipse du 30 août 1905. Note de MM. H. Deslandres et G. Blum.

— Action de l'émanation du radium sur les bactéries chromogènes. Note de MM. Bouchard et Balthazard.

Parmi les diverses propriétés biologiques du bacille pyocyanique, la plus sensible à l'action de l'émanation du radium est le pouvoir qu'a ce bacille de sécréter des pigments, c'est ensuite la virulence qui se trouve le plus nettement influencée.

— Le cœur du roi Ramsès II (*Sésostris*). Note de M. Lortet.

Le roi Ramsès II est mort en 1258 avant notre ère (?) ; il y a donc aujourd'hui 3 164 ans que son cœur a été embaumé dans le natron mélangé à des substances résineuses aromatiques et cependant, malgré tant de siècles écoulés, la texture anatomique de l'organe est encore admirablement conservée. Pourvu que l'authenticité du cœur de Ramsès ne soit pas aussi douteuse que celle de la tiare de Saïtapharnès et qu'un de ces jours on n'apprenne pas que c'est tout simplement un cœur quelconque et récent conservé dans des vases truqués, le tout vendu très cher à l'administration des musées nationaux.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : le cahier n° 23, du service géographique de l'armée : matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie, sixième série.

— Sur un nouveau dispositif du spectrohéliographe. Note de MM. Millochau et Stefanik.

— Remarque sur la note précédente, par M. Janssen.

— La réduction analytique d'un système quelconque de forces en En. Note de M. P. H. Schoute.

— Sur les fonctions hypertranscendantes. Note de M. Edmond Maillet.

— Sur l'accélération des ondes de choc planes. Note de M. Jouguet.

— Sur la valeur numérique la plus probable du rapport $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ de la charge à la masse de l'électron dans les rayons cathodiques. Note de M. Eug. Guye.

Les valeurs les plus probables de $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ pour les rayons cathodiques sont $\frac{\varepsilon}{\mu_2} = 1{,}858 \times 10^7$ et $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 81{,}878 \times 10^7$.

— Influence de la compression sur la formation des gouttes. Note de MM. Ollivier.

— Sur les combinaisons halogénées du Thallium. Note de M. V. Thomas.

Dans cette note l'auteur indique les résultats qu'il a trouvés pour les déterminations thermochimiques des composés halogénés du thallium et la chloruration du chlorure thalleux.

— Sur l'action de quelques alcaloïdes à l'égard des tubes polliniques. Note de M. Henri Coupin.

D'après cette note, il n'est pas impossible d'admettre que la présence ou l'absence de tel ou tel alcaloïde, à telle ou telle dose, dans une plante déterminée, peut favoriser la germination intégrale de son propre pollen et nuire à celle des pollens étrangers.

— Action de l'acide carbonique sur la vie latente de quelques graines desséchées. Note de M. Paul Becquerel.

Les graines légèrement humectées furent tuées par l'acide carbonique, celles qui avaient été desséchées artificiellement mises à germer levèrent et donnèrent une fort belle germination.

— Contribution à la physiologie de la greffe. Influence du porte-greffe sur le greffon. Note de MM. Rivière et G. Bailhache.

— Sur quelques larves de Macroures eucyphotes prevenant des collections de S. A. S. le prince de Monaco. Note de M. H. Coutière.

— Sur les Isopodes de l'expédition antarctique. Note de Mlle Harriett Richardson.

— De l'influence du régime alimentaire sur la valeur des coefficients urologiques et sur le poids moyen de la molécule élaborée. Note de MM. A. Desgrez et J. Ayrignac

La composition du régime alimentaire exerce une influence marquée sur la valeur des coefficients urologiques étudiés.

La qualité de la destruction de l'albumine alimentaire atteint son maximum avec le lait et tombe à son minimum avec les végétaux.

— Démonstration de la fonction fibrinogénique du foie. Note de MM. Doyon, Claude Gautier et Albert Morel.

Les expériences indiquées dans cette note ne nous paraissent nullement concluantes, car le foie peut aussi bien secréter une substance qui empêche la décomposition de la fibrine, ce qui explique qu'après son extirpation le sang soit incoagulable et que la production de fibrine ne peut avoir lieu chez l'animal privé de son foie.

— Origine du mode de formation des minerais de fer Oolithique. Note de M. Stanislas Meunier.

— M. N. Slomnesco adresse une note *relative à l'action de la caféine sur les métaux et métalloïdes.*

— M. C. A. Saltzmann adresse un projet de machine volante.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 7 mars 1906.

1. *Enlevages blanc et de couleurs au tanin sur bordeaux d'α-naptylamine.* — M. Paul Wilhelm a déposé sur cette question les plis cachetés n° 1553, du 2 août 1905 ; n° 1560, du 30 août 1905 ; n° 1565, du 6 septembre 1905 ; n° 1566, du 6 septembre 1905, deux plis expédiés de Serpoukhoff, l'un le 12-25, l'autre le 13-26 septembre ; n° 1570, du 23 septembre 1905 ; n° 1581 du 29 novembre 1905 ; n° 1594, du 6 janvier 1906.

Le pli du 2 août 1905 donne la recette d'enlevages à l'hydrosulfite sec de la Bad., épaissis à la dextrine et renfermant de la glycérine, du tanin et des colorants basiques : bleu marin pour enlevage (H.), rhodamine, auramine, bleu thionine et phénol. Vaporisage de 4 minutes.

Le pli du 30 août 1905 concerne un blanc à l'hydrosulfite sec de la Bad., avec soude, et qui s'applique également sur brun de chrysoïdine copulé en paranitraniline ; l'auteur emploie soit ce blanc, soit le blanc à l'hydrosulfite-formaldéhyde. Ce pli contient des échantillons obtenus au moyen des recettes indiquées dans le pli n° 1553.

Le pli du 6 septembre 1905 constate que les couleurs dont les recettes ont été décrites dans les plis précédents sont encore en parfait état au bout de huit jours ; l'auteur observe que, dans la pureté des enlevages obtenus, les matières colorantes jouent un rôle important et que certaines d'entre elles favorisent l'intégralité de l'action.

Le pli du 6 septembre 1905 mentionne l'action remarquable exercée par l'introduction de carmin d'indigo dans la couleur d'enlevage. On obtient ainsi un blanc parfait, tandis que le carmin d'indigo tombe au savon.

Recette

600	grammes	broyé d'hydrosulfite 66 % (600 gr. d'hydrosulfite sec + 340 gr. de glycérine)
250	»	de dextrine glycérine 1/1
50	»	de carmin d'indigo
100	»	de glycérine.

Pli du 23 septembre 1905. — Enlevage blanc sur bordeaux d'α-naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde NF.

Le réducteur ne ronge pas le bordeaux, même en présence d'un excès de soude caustique.

L'addition de nitroalizarine dans la couleur donne un enlevage parfait.

On emploie par litre de couleur : 50 grammes nitroalizarine + 20 grammes soude caustique + 250 grammes gomme dure cuite sous pression et on y ajoute 500 grammes d'hydrosulfite NF + 200 grammes soude caustique à 48°. Vaporiser 4 1/2 minutes.

Pli du 29 novembre 1905. — L'auteur remplace la soude par la potasse caustique et porte à 70 grammes la quantité de nitroalizarine.

Le résultat est intégral au point de vue de l'enlevage.

Pli du 6 janvier 1906. — La sétopaline de Geigy exerce une action extraordinaire sur les propriétés rongeantes de l'hydrosulfite NF. Il donne un blanc parfait sur bordeaux d'α-naphtylamine avec un vaporisage de 4 minutes.

L'hydrosulfite concentré (Hœchst) n'a pas donné de très bons résultats, on peut toutefois obtenir des bleus et des verts au moyen de couleurs basiques appropriées ; le jaune reste teinté de bleu. On obtient, dans ce cas, un bon résultat par addition de nitroalizarine.

Les procédés décrits dans ces plis ont fait l'objet d'un travail d'ensemble qu'a adressé l'auteur à la Société industrielle, au nom de la maison N. N. Konchine à Serpoukhoff.

L'examen des plis et de la note qui les accompagne a été remis à MM Binder et Eckert.

2. *Enlevages blanc et de couleurs au tanin sur bordeaux d'α-naphtylamine*. Plis cachetés de M. Wilhelm, rapport. — MM. Binder et Eckert ont répété les expériences de M. Wilhelm et sont arrivés aux mêmes conclusions. L'hydrosulfite NF, aidé de la glycérine et du phénol, donne un commencement d'action sur le bordeaux d'α-naphtylamine et le puce de benzidine, mais sans aller jusqu'au blanc. L'action de la sétopaline avec ces deux dissolvants est évidente, car elle donne un blanc pur sur bordeaux et puce avec une proportion de 250 grammes d'hydrosulfite NF par kilo de couleur, alors que cette proportion sans sétopaline est trop faible pour donner un vrai blanc.

La nitroalizarine et la rhodamine produisent un effet analogue, mais à un degré plus faible ; le jaune acridine agit encore moins que la rhodamine.

Sur la demande des rapporteurs, le comité vote l'impression au Bulletin des plis de M. Wilhelm, ainsi que de la note d'ensemble résumant ces divers plis, et du rapport Binder-Eckert.

A propos de l'action de la sétopaline, M. Binder fait observer que certains épaississants peuvent jouer un rôle analogue. Ainsi une couleur renfermant 400 grammes d'hydrosulfite et épaissie à l'amidon n'a presque pas d'action sur le grenat α-naphtylamine, alors qu'une couleur ne renfermant que 250 à 300 grammes d'hydrosulfite et épaissie à la farine, donne un blanc parfait. L'action de l'hydrosulfite en présence de farine est augmentée de 40 %.

Les résultats sont moins bons quand on augmente la dose d'hydrosulfite, un excès de ce sel atténue l'action de la farine. Il en est de même pour la sétopaline.

3. *Jaune franc solide. Concours au prix n° 24 du programme.* — Le prix visait un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à cette matière colorante. Il va de soi qu'il s'agit d'une couleur sur coton. Les jaunes qui offrent la propriété de teindre l'alumine sont nombreux, mais les combinaisons ainsi obtenues ne résistent pas au savon.

Le but du comité, lorsqu'il a inscrit le prix n° 24 au programme, était de doter l'industrie de l'indienne d'un jaune à l'alumine solide au savon et susceptible de donner par mélange soit avec des alizarines, soit avec de la nitroalizarine, une gamme allant du rouge au jaune, en passant par tous les tons de l'orangé.

Le candidat n'a pas bien compris la donnée du problème. La rédaction du prix, très limpide pour les personnes du métier, ne l'est pas assez pour celles qui n'en ont pas abordé la pratique. Elle sera modifiée à l'avenir de façon à la rendre plus explicite.

4. *Soie. Charge pour couleurs solides.* — Pli cacheté de M. Meister, n° 1377, du 3 février 1903. — M. Grandmougin adresse au comité son rapport sur le pli de M. Meister. Le rapporteur n'ayant constaté aucune antériorité aux procédés décrits par l'auteur, conclut à l'impression du pli et de son rapport au Bulletin.

5. M. H. Schmid soumet au comité, au nom de la manufacture Prochoroff, à Moscou, une collection de robes, fort bien exécutée, qui représente des enlevages multicolores aux couleurs basiques sur rouge para, grenat naphtylamine et bistre chrysoïdine.

Le procédé en question, déposé dans le pli cacheté n° 1574, n'a rien de commun avec le procédé de la manufacture Zundel. Il n'entre ni fer, ni nitrite dans les couleurs d'enlevage qui sont absolument neutres, s'impriment sur rouge, grenat et bistre et se fixent par un passage au petit Mather-Platt.

6. Sur la proposition de M. E. Nœlting, le comité demande à l'unanimité qu'une médaille de bronze soit décernée par la Société industrielle à M. Lampe, le collaborateur de MM. de Kostanecki et Tambor dans les importantes recherches qui ont abouti à la synthèse des matières colorantes jaunes naturelles dont le dernier terme, le morin, a fait l'objet d'une communication à la dernière séance du comité de chimie et clôt la série de cette brillante suite de découvertes.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance des 9 et 15 mars 1906.

La parole est à M. Piequet sur une note sur la noix d'arec, le bétel et le cachou. Le bétel et l'arec, substances végétales cultivées en Extrême-Orient et essentiellement distinctes sont très souvent confondues, la noix d'arec et la feuille de bétel entrant toutes deux dans la constitution des « chiques de bétel » si appréciées des indigènes pour le parfum agréable qu'elles communiquent à la bouche. Elles sont, en outre, douées d'un remarquable pouvoir masticatoire. L'usage de ces chiques provoque le noircissement des dents et une salivation rouge, ce dernier phénomène ayant été cause de plusieurs erreurs médicales.

La noix d'arec se compose d'une amande enveloppée d'une coque ovoïde verte. Des essais faits au point de vue tinctorial par M. Piequet ont donné les résultats suivants :

La décoction de la coque ne communique au coton aucune coloration, celle de l'amande par contre teint en gris brunâtre rappelant la teinte du cachou commercial.

Malgré ces propriétés, le prix et le rendement de la noix d'arec l'excluent de toute application industrielle.

A propos de la lettre datée du 12-25 janvier 1906, adressée de Russie, par M. Bulard, à la Société industrielle de Rouen, M. Michel rappelle, qu'à la suite du travail entrepris par M. Prudhomme pour donner une explication chimique au rôle de l'acide oxalique dans les bains acides destinés à ronger les pièces teintes en indigo, M. Bulard a donné une formule de rongeant renfermant de l'oxalate de chaux qui, d'après des essais faits en Russie, permettrait d'effectuer l'enlevage du bleu dans des conditions plus avantageuses que par l'ancien procédé de Camille Kœchlin, en supprimant totalement ou presque complètement l'acide oxalique dans le bain rongeant.

Les chimistes, cependant, ne paraissent pas d'accord sur la meilleure formule. Un travail suivi, en grand, pourra seul donner, par l'observation, la bonne manière d'opérer. Aussi M. Bulard appelle-t-il l'attention du Comité de chimie sur sa méthode et sur les discussions qu'elle a déjà soulevées.

M. Michel a répété les essais de M. Bulard. En ce qui concerne la dégradation du fond observée par M. Bulard dans les bains renfermant de l'acide oxalique, il démontre à l'aide d'échantillons qu'elle ne se produit que lorsque le rongeant renferme du bichromate en excès, il estime toutefois qu'il doit être plus facile d'éviter ce défaut de fabrication en se servant du rongeant renfermant l'oxalate et du bain d'acide sulfurique seul à cause de la meilleure localisation de l'action rongeante.

M. René Kœchlin dit aussi que cette dégradation n'existera pas si l'acide oxalique, pour la marche du procédé ordinaire, est bien dosé dans le bain acide.

M. Charles Reber montre un échantillon provenant de production en grand par le procédé à la cuve à acide sulfurique seul, mais avec un rongeant contenant de l'oxalate de potasse, il a été obligé d'abandonner cette fabrication, le bleu du fond perdant de son intensité après une certaine quantité de pièces passées dans le bain acide. Il se propose de reprendre ses essais en se servant cette fois-ci d'oxalate de chaux.

Des essais doivent être continués pour l'examen des autres points signalés dans la lettre de M. Bulard.

NÉCROLOGIE

Pierre Curie.

On lit dans le *Temps* du 21 avril 1906 :

Un tragique accident vient de priver la science française d'un de ses plus illustres représentants : M. Pierre Curie, l'inventeur du radium, disparaît à quarante-sept ans, en pleine gloire, au moment où il poursuivait avec une admirable modestie et une méthode parfaite les expériences les plus fécondes.

Cette belle figure si simple, mélancolique et presque timide, qui faisait tant d'honneur à notre pays et qui symbolisait mieux que personne le génie désintéressé de la race française, ce front lourd de pensée vient d'être écrasé par la roue d'un fardier, stupide instrument de l'aveugle destin. Il courait à son travail ; un faux pas, et toutes ces espérances glorieuses sont anéanties ; un instant de distraction pensive, et le foyer familial, rayonnant d'une si chaude tendresse, dont il était le cœur vivant, se trouve plongé dans une angoisse affreuse, dans un deuil éternel.

Pierre Curie, dont la découverte du radium avait tiré le nom de l'obscurité pour l'amener au plein jour d'une gloire mondiale, était la simplicité même : on eût dit qu'il craignait la renommée ; il l'accueillit froidement, comme un embarras pour la pleine liberté de ses recherches. Les honneurs et les distinctions le laissaient indifférent ; on a dit que ses conceptions personnelles se rapprochaient des idées libertaires ; ce qui est certain, c'est qu'il déclina la croix de la Légion d'honneur en raison de ses principes philosophiques.

S'il accepta, d'autre part, les prix académiques et des subventions diverses, ce fut pour consacrer cet argent indispensable aux expériences et aux recherches extrêmement coûteuses que réclamaient ses études ; c'est dans ces conditions qu'il reçut en 1903, de l'Académie royale de Stockholm, le prix Nobel, partagé avec M. Becquerel, et que sa femme accepta la même année le prix Osiris, partagé avec M. Branly, l'inventeur de la télégraphie sans fil, prix décerné par le syndicat de la presse parisiennes Il marqua plus fortement encore son profond désintéressement personnel en refusant les 500,000 franc. que lui offrirent les Américains pour prix des premiers décigrammes de radium qu'il avait obtenus, et qu'il préféra garder pour ne pas ralentir ses études.

Fils d'un médecin, Pierre Curie était né à Paris le 15 mai 1859 ; il travailla seul, sans passer par les grands écoles ni s'appuyer sur l'influence d'un maître. Ses premiers travaux furent accomplis en collaboration avec son frère Paul, physicien comme lui. Il était déjà très estimé des savants lorsque son nom connut la popularité de la gloire ; depuis dix ans il s'était attaché aux phénomènes de la cristallisation et avait publié de belles études et d'élégantes découvertes dans le domaine spécial de la physique.

Etudes sur les longueurs d'ondes calorifiques et sur la distribution de la chaleur dans le spectre (en collaboration avec P. Desains) ; recherches avec son frère, M. Curie, professeur de minéralogie à l'université de Montpellier, sur la *Piézo électricité*, propriété découverte par eux, que possèdent certains cristaux (le quartz, par exemple) de dégager de l'électricité quand on les comprime d'une certaine façon ; avec son frère également, *Recherches expérimentales sur un phénomène de dilatation électrique*

des cristaux, phénomène réciproque de la piézo-électricité et dont l'existence avait été prévue par Lippmann ; études théoriques *sur la symétrie* en cristallographie [1] et en physique ; longues séries de recherches *sur les propriétés magnétiques* des corps à diverses températures, ainsi que *sur la charge électrique des rayons secondaires* des rayons Rœntgen (en collaboration avec M. Sagnac) ; réalisation d'un certain nombre d'instruments nouveaux : quartz piézo-électriques, électromètres, condensateur à anneau de garde, balances apériodiques, tels furent les plus importants.

Ces travaux furent plusieurs fois couronnés par l'Institut : prix Planté en 1895, prix La Caze en 1901.

Mais ils devaient être éclipsés par les recherches sur de nouvelles substances fortement radioactives et par la découverte du *polonium* et du *radium*.

Ses premières recherches sur les corps radioactifs datent de l'année 1896 ; elles suivirent, comme il se plaisait à le reconnaître, la découverte des propriétés de l'uranium, due à M. Henri Becquerel. Il fut grandement aidé dans ses travaux par sa femme, Marie Sklodowska, fille d'un professeur de de physique du gymnase de Varsovie, qui était venue à Paris pour préparer sa licence et qui passa sa thèse de doctoresse sur les corps radioactifs Il avait fait sa connaissance dans les laboratoires de l'ancienne Sorbonne, situés alors dans les vieilles maisons de la rue Saint-Jacques ; ils travaillèrent depuis et constamment ensemble, el toutes les découvertes qu'ils firent dans le domaine de la radioactivité furent dues à leur collaboration. Rare et touchant exemple d'une parfaite communion intellectuelle et morale !

Curie était professeur à l'école municipale de chimie et physique industrielle de la ville de Paris, quand il fit la découverte du radium ; dès lors tous les honneurs et toutes les récompenses lui furent décernés ; on ne tarda pas à lui assurer les moyens de continuer ses recherches dans un laboratoire dignes d'elles. En 1900, il fut chargé de cours à la Sorbonne ; en 1903, la Société royale de Londres lui décerna la médaille Davy, une de ses plus hautes récompenses ; la même année, le prix Nobel lui fut donné. En 1904 une chaire de physique générale fut créée pour lui à la Sorbonne, chaire à laquelle on adjoignit un laboratoire dont sa femme fut nommée chef des travaux quelques mois plus tard. C'est dans un obscur et humide laboratoire de la rue Lhomond qu'ils avaient jusque-là réalisé leurs plus belles expériences. Enfin, le 3 juillet 1905, l'Académie des sciences l'avait élu dans la section de physique.

Désormais les travaux du savant devenu célèbre allaient être ralentis par vingt occupations nouvelles : interviews et conférences, auxquelles sa bonté naturelle ne lui permettait pas de se refuser ; déménagement de son laboratoire ; préparation d'un cours nouveau. Peu à peu, il dut cesser de professer à l'école de physique et de chimie, dont cependant il ne se désintéressa jamais complètement, même après qu'il y eut été remplacé par M. Langevin, chargé de cours au Collège de France. Il ne professait plus non plus au P. C. N.

A la Sorbonne, son cours, qui fut tout de suite suivi par de nombreux étudiants, porta dans le premier semestre de l'année scolaire 1904-1905 sur la *Radioactivité*, dans le second semestre sur la *Symétrie et la théorie des vecteurs*. Tout le temps que lui laissaient son cours et les obligations nouvelles que lui imposait, bien malgré lui, son illustration, il le passait dans ses laboratoires. Il poursuivait dans celui du P. C. N. ses travaux sur la radioactivité, s'intéressait à la fabrication industrielle du radium dans une usine de Nogent-sur-Marne, et surveillait la construction de son nouveau laboratoire de la rue Cuvier.

L'an dernier, il prenait enfin possession de ce laboratoire, et se remettait à ses recherches avec une ardeur nouvelle.

Dans le premier semestre de la présente année scolaire, il avait fait un cours très remarqué sur l' « ionisation » et la « radioactivité », et avait poursuivi ses travaux au P. C. N.

Les belles recherches de Henri Becquerel et de Pierre Curie ont donné à la découverte de Rœntgen,

---

(1) C'est sans doute en considération de toutes ces recherches remarquables de cristallographie que la chaire de minéralogie étant devenue vacante à la Sorbonne, ce que le Rédacteur du *Temps* omet de faire connaître, Pierre Curie fut *a priori* écarté de cette chaire par la majorité des professeurs de la Sorbonne. Il s'agissait de remplacer Hautefeuille qui lui-même avait succédé à Friedel. Ce fut un candidat quelconque qui se trouva proposé et nommé parce que l'on avait besoin de la place qu'il occupait à l'Ecole Normale. Le scandale fut tel que la Suisse *nomma* Pierre Curie professeur dans une de ses Universités ; son *cours fut affiché* d'où émotion du monde officiel français, qui allait laisser partir un de ses plus illustres savants. On lui arracha son désistement. Pierre Curie dut se confiner dans les cours élémentaires et absorbants du P. C. N. bien bons pour lui puisqu'il ne sortait que d'une Ecole de la Ville de Paris et qu'il éclipsait par ses travaux les termites de l'Enseignement supérieur. Pourquoi le *Temps* ne rappelle-t-il pas ces faits que nous publions pour répondre à l'interview que M. Marcelin Berthelot vient de se faire prendre et dans lequel il s'est empressé de se faire faire de la réclame à propos de ce triste accident? Il dit en propres termes dans cet interview (*Liberté* du 21 avril) : « *Enfin, nous l'avions fait nommer à la Sorbonne* ». On vient de voir comment il le fit nommer à la Sorbonne puisque c'est en Suisse que Pierre Curie était nommé grâce au mode de recrutement de l'Enseignement supérieur. Il fallut que le prix Nobel fut décerné par l'Etranger à Pierre Curie pour que le pays tout entier réclamant contre la situation inférieure qui lui était faite, *on créa pour lui* une chaire à la Sorbonne, chaire qui, vacante un an auparavant, lui avait été refusée par la majorité des professeurs. Ici l'approbation de M. Marcelin Berthelot fut absolue car les professeurs de la Sorbonne n'auraient pas osé aller à l'encontre du moindre de ses désirs dans cette occurrence. Quant à ce fait qu'il intervint pour que le Prix Osiris fut partagé entre Mme Curie et Branly ; pour vérifier ce que vaut cette nouvelle allégation, rappelons que Branly qui avec Lodge rendit possible la télégraphie sans fil fut, à la mort de Fernet, chassé par M. Marcelin Berthelot de la place qu'il occupait depuis vingt-cinq ans comme rédacteur anonyme des Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences dont M. Marcelin Berthelot est le Secrétaire perpétuel.

(N. D. L. R.).

l'inventeur des rayons X, un développement imprévu en orientant différemment les idées existantes sur la constitution de la matière. C'est à la suite de la découverte de Rœntgen, en 1896, que M. Becquerel reconnut que les composés de l'uranium ont la propriété d'émettre naturellement des radiations qui présentent des analogies avec les rayons X. Cette propriété, reconnue dans d'autres corps, reçut le nom de radioactivité.

M. et M[me] Pierre Curie, ayant remarqué que les différents échantillons de produits uraniques n'étaient pas également radioactifs, pensèrent que la radioactivité devait exister à un degré élevé dans quelque substance mélangée en proportion variable aux composés uraniques des laboratoires Ils soumirent la pechblende, minerai de l'uranium, à des traitements méthodiques et parvinrent à en isoler des composés qui sont près d'un million de fois plus actifs que ceux de l'uranium. Ainsi fut révélée l'existence de nouveaux corps, notamment l'uranium et le polonium. Ces travaux sont très pénibles en raison de la petite quantité de matière radioactive contenue dans le minerai et du nombre de corps différents qu'il renferme. De plusieurs tonnes de minerai on a pu ainsi extraire quelques décigrammes de chlorure de radium pur ; le sel de polonium n'a pu être obtenu à l'état de pureté.

L'étude de la radioactivité a une portée autre que la découverte de nouveaux corps simples ; elle a mis sur la trace d'un nouvel état de la matière, à peine soupçonné. C'est que l'énergie dépensée par cette radioactivité ne paraît avoir sa source dans aucune des formes connues de l'énergie, pas même l'énergie de combinaison étudiée en thermochimie. On a pu croire que les corps radioactifs rayonnent et dépensent de l'énergie sans avoir rien reçu et sans se décomposer, au sens chimique actuel du mot, puisque après avoir rayonné pendant des années ils paraissent n'avoir perdu qu'une fraction infinitésimale de leur poids. Il s'agirait, dans ces conditions, d'une dissociation des atomes chimiques eux-mêmes en parcelles infiniment plus petites, et cette dissociation libérerait une énorme quantité d'énergie accumulée.

Les découvertes de MM. Becquerel et Curie (1) furent complétées par celle de Rutherford, qui remarqua que le thorium dégageait une sorte de vapeur que l'air entraînait et à laquelle il donna le nom d'émanation pour ne rien préjuger sur son état physique.

On a proposé plusieurs théories (2) pour expliquer la radioactivité ; les deux hypothèses les plus vraisemblables sont les suivantes : ou la matière se transforme, ou des sources extérieures fournissent d'une manière qui nous échappe l'énergie dépensée. Les travaux remarquables de M. Becquerel ont doté la science d'une propriété nouvelle de la matière ; M. et M[me] Curie, par leur découverte du radium, ont permis d'étudier complètement les nouveaux rayons et y ont personnellement contribué pour une part prépondérante ; l'horizon a été encore élargi par la découverte de l'émanation due à M. Rutherford. Les recherches sont d'ailleurs loin d'être à leur terme.

La découverte propre à Curie reste capitale, tant par ce que l'on en sait déjà que par ses applications futures. Même à l'état de mélange, le radium a des propriétés déconcertantes : il émet de la chaleur, de la lumière, produit de l'électricité, sans déperdition de volume ou de masse apparente. On a pu croire un moment que les lois de la physique seraient mises en cause par cette découverte et que le principe d'identité de la substance à travers ses manifestations se trouvait contredit.

Mais ces conclusions hâtives et prématurées n'ont pas été formulées par le savant, qui se gardait avec raison des rêves philosophiques. On sait aujourd'hui que les phénomènes physiques dont le radium est la source ne se manifestent pas sans altérer la substance qui la donne ; mais la déperdition est presque inappréciable, et la disproportion énorme de la cause à l'effet a pu donner quelque vraisemblance à une théorie nouvelle de l'atome. Ces doctrines n'ont pas acquis la précision scientifique, mais le fait seul que plusieurs données primordiales de la science aient pu être remises en cause montre la portée et l'avenir de la découverte due au génie de Pierre Curie. En dehors de la théorie, dans l'ordre pratique on a pensé aux applications du radium pour la guérison des maladies cancéreuses On peut apprécier par là tout le champ nouveau ouvert aux investigations humaines et la perte désastreuse que vient de faire l'humanité en la personne de cet admirable savant disparu dans la pleine maturité de son génie.

---

(1) Ici encore le rédacteur du *Temps*, a le tort d'associer M. H. Becquerel et Curie. M. Becquerel a eu le seul talent de se glisser, en qualité de Membre de l'Institut, auprès de Pierre Curie comme l'aurait fait un simple Berthelot ou Moissan, pour canaliser à son profit des recherches, dont il n'avait pas la moindre idée quand il s'occupa de l'uranium. Il a partagé le prix Nobel ; qu'il s'en contente. (N. D. L. R.).

(2) Voir Moniteur Scientifique, **1904**, 82.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 774 JUIN Année 1906

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par M. Granger.

I. — Développement et révélateurs.

Développement acide au diamidophénol. — Dans notre dernière revue (1) nous avons signalé une formule de développement préconisée par M. Balagny. M. Reeb, (2) qui a étudié la question du développement au diamidophénol acide a proposé d'opérer un peu différemment. Au lieu de faire une solution du révélateur dans le bisulfite et le sulfite de soude, il dissout le diamidophénol dans le bisulfite sans sulfite. Pour provoquer le développement, qui n'aurait pas lieu en l'absence de sulfite, il ajoute progressivement du carbonate de soude qui forme du sulfite neutre aux dépens de l'excès de bisulfite. Ce développement au diamidol bisulfité est plus recommandable pour les épreuves posées que pour les instantanées rapide. Un développement trop prolongé donne, en effet, un fort voile plus ou moins dichroïque.

M. Balagny (3) a expérimenté avec succès pour le développement des positifs sur papier, un bain dont voici la formule :

Eau	150 grammes
Sulfite de soude anhydre	2 »
Diamidophénol	1 »
Solution de bromure de potassium à 10 %.	5 cent. cubes
Bisulfite de soude liquide	10 »

Le développement s'effectue lentement et les valeurs montrent progressivement en donnant des noirs vigoureux, sans empâtement, tout en laissant des blancs purs.

Le procédé s'applique à tous les papiers lents ou rapides. Il n'y a à craindre de voile que si la pose a été notoirement exagérée.

Influence de l'acidité ou de l'alcalinité dans le développement au diamidophénol. — MM. Lumière ont étudié le rôle de l'acidité et de l'alcalinité dans ce genre de révélateur (4).

Le sulfite de soude joue, comme on le sait, un double rôle dans le révélateur au diamidophénol ; il agit comme alcali faible et retarde en même temps l'absorption de l'oxygène par la solution.

Les auteurs ont montré (5) qu'aucune substance ayant une alcalinité égale ou supérieure à celle du sulfite de soude ne peut lui être substitué avec avantage. Reeb a confirmé ces résultats (6). Löbel (7) a prétendu que si l'on ajoutait à la solution de diaminophénol et de sulfite, de la soude caustique en quantité suffisante pour former du diamidophénate de sodium (soit 3 molécules de soude pour 1 molécule de chlorhydrate de diamidophénol), on obtenait un ré-

(1) *Monit. Scient.*, juin **1905**, 401.
(2) *Bulletin Société francaise Photographie*, **1905**, 409.
(3) *Bull. Soc. franç., Phot.*, **1905**, 413 et 415.
(4) *Revue trimestrielle des travaux photographiques exécutés dans les laboratoires* dirigés par A. et L. Lumière, **1906**, V. et *Bull. Soc. Franç. Phot.*, **1906**, p. 76.
(5) *Bulletin de la Société française de photographie* **1895**.
(6) *Bulletin de la Société française de photographie* **1904**.
(7) *Bulletin de la Société française de photographie* **1904**.

vélateur possédant une énergie réductrice notablement plus grande que celle du révélateur normal. Valenta [1] a contesté ces résultats. Il a reconnu qu'il faut n'ajouter qu'une seule molécule de soude au lieu de trois pour obtenir un révélateur pratiquement utilisable.

Les expériences ont comment varient le pouvoir réducteur, l'altérabilité à l'air et l'acidité du révélateur au diamidophénol dans les cas suivants :

1° *Révélateur renfermant d'une part la quantité de sulfite nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de diaminophénol, et d'autre part du sulfite de soude ou des alcalis caustiques ou carbonatés destinés à neuraliser l'acide sulfureux libéré.*

2° *Révélateur renfermant une proporlion de sulfite de soude augmentant progressivement jusqu'à la saturation.*

3° *Révélateur renfermant des quantités d'alcalis caustiques, carbonatés ou de leurs succédanés remplaçant un poids déterminé de sulfite.*

4° *Révélateur renfermant la quantité de sulfite produisant l'énergie réductrice maxima additionnée de quantités convenables des divers alcalis caustiques, carbonatés ou de leurs succédanés.*

Les auteurs ont, en outre, étudié la relation qui peut exister entre l'acidité de ces révélateurs, leur pouvoir réducteur et leur altérabilité à l'air.

I. — On sait que le chlorhydrate de diamidophénol en solution aqueuse ne possède pas la propriété révélatrice, mais celle-ci se manifeste dès que la solution est additionnée d'une très petite quantité de sulfite, même insuffisante pour donner du bisulfite avec l'acide sulfureux formé dans l'action du sulfite sur le chlorhydrate de diamidophénol. On a développé comparativement des clichés exposés pendant le même temps, dans des solutions à la même température renfermant :

1° *La quantité théorique de sulfite correspondant à la saturation exacte de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de diamidophénol.*

2° *Cette même quantité de sulfite augmentée de la quantité nécessaire pour transformer exactement en bisulfite l'acide sulfureux libéré par la première addition de sulfite.*

3° *La même quantité de sulfite que dans (1), additionnée des quantités théoriques d'alcalis ou de leurs succédanés pour former des sulfites neutres avec l'acide sulfureux libre.*

On a opéré dans toutes ces expériences et dans les suivantes sur 1 litre de solution renfermant 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol pur séché à 120° pour lui faire perdre toute trace d'acide chlorhydrique interposé.

Voici les résultats de ces essais :

TABLEAU I

Nos des essais	Quantité de sulfite de soude anhydre pour 1 litre de révélateur	Quantité des divers alcalis pour 1 litre de révélateur [4]	Rapidité relative du développement	Réaction de la solution à la phénolphtaléine
1	3,2 gr. [2]	Néant	Après 1 heure, image très faible	Acide
2	6,4 » [3]	Néant	1	»
3	3,2 »	2,03 gr. de soude.	5,80	»
4	3,2 »	2,83 » de potasse.	7	»
5	3,2 »	0,863 » d'ammoniaque.	7	»
6	3,2 »	2,69 » de carbonate de soude.	1,65	»
7	3,2 »	3,5 » de carbonate de potasse.	3,5	»
8	3,2 »	1,22 » de lithine.	4,65	»
9	3,2 »	1,88 » de carbonate de lithine.	3,7	»
10	3,2 »	2,13 » de carbonate de magnésie [5].	2,7	»
11	3,2 »	1,1 » de magnésie.	3,9	»
12	30 » solution normale témoin	Néant	10	»

(1) *Moniteur de la photographie*, **1904**.

(2) 3,2 gr. de sulfite de soude anhydre représentent exactement la quantité nécessaire pour saturer 2 HCl dans 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol.

(3) 6,4 gr. correspondent à la saturation des 2 HCl et en outre à la transformation exacte de l'acide sulfureux libéré en bisulfite.

(4) Ces diverses quantités d'alcalis sont ajoutées au moyen de liqueurs titrées. Elles correspondent à la quantité nécessaire pour saturer exactement l'acide sulfureux contenu dans 3,2 gr. de sulfite de soude anhydre.

(5) La magnésie est le seul des alcalino-terreux qui ne soit pas précipité par le sulfite de soude.

Toutes ces solutions, sauf les solutions 1 et 2, ne s'altèrent pas notablement plus pendant le développement que la solution normale. Elles donnent facilement du voile quand on pousse trop le développement.

Ces résultats montrent que la base diamidophénol développe non seulement en présence du bisulfite de soude seul (expérience 2) mais aussi, quoique faiblement, en présence d'acide sulfureux seul (expérience 1).

II. — On a dans la série d'expériences relatées dans le tableau suivant, comparé les pouvoirs réducteurs de la solution de 5 grammes de diamidophénol dans 1 litre d'eau, additionnée de quantités croissantes de sulfite de soude pour des solutions révélatrices à la même température.

TABLEAU II

Numéros des essais	Quantité de sulfite de soude anhydre pour 1 litre de révélateur	Rapidité relative du développement	Réaction à la phénolphtaléine	Observations		
11	6,4 gr.	1	Acide	Voile dichroïque	intense.	Cliché dur.
12	7 »	1,14	»	»	»	»
13	8 »	1,4	»	»	»	»
14	9 »	1,6	»	»	»	»
15	10 »	2	»	»	»	»
16	12 »	2,55	»	»	»	»
17	15 »	3,1	»	»	»	»
18	17 »	4	»	»	léger.	Bon cliché.
19	20 »	4,65	»	»	»	»
20	25 »	6,2	»	Pas de voile	dichroïque.	»
21	30 »	7,4	»	»	»	»
22	35 »	7,4	»	»	»	»
23	40 »	7,4	»	»	»	»
24	50 »	7,4	»	»	»	Image grise.
25	60 »	7,4	»	»	»	»
26	90 »	7,4	»	»	»	»
27	120 »	6,4	»	»	»	»
28	150 »	5	»	»	»	»
29	200 »	3,2	»	»	»	»
30	250 » saturé	2,3	»	»	»	»

Les expériences précédentes montrent qu'à partir de 30 grammes on n'a aucun avantage à augmenter la quantité de sulfite au point de vue de l'intensité réductrice. Au delà de 50 grammes l'aspect général de l'image est gris et lorsqu'on atteint 120 grammes le pouvoir réducteur est notablement diminué.

Toutes ces solutions ont une réaction acide à la phénolphtaléine.

III. — Nous avons montré plus haut la possibilité de remplacer par des alcalis carbonatés ou caustiques la petite quantité de sulfite qui forme du bisulfite avec l'acide sulfureux libéré dans la décomposition du chlorhydrate de diamidophénol.

Dans les expériences suivantes, nous avons remplacé les deux tiers du sulfite entrant dans la composition du révélateur normal (20 grammes) par des proportions d'alcalis caustiques carbonatés ou de leurs succédanés produisant le même effet réducteur que le sulfite qu'ils remplacent. Pour arriver à ce résultat, on a fait varier les quantités d'alcalis ou de leurs succédanés jusqu'à ce que des clichés impressionnés pendant le même temps et développés simultanément à la même température, donnent des images d'égale intensité après la même durée de développement. Voici les quantités respectives d'alcalis caustiques, carbonatés ou de leurs succédanés, qui, introduites dans le révélateur normal, produisent le même effet que 20 grammes de sulfite anhydre.

20 grammes de sulfite peuvent être remplacés par :

Potasse caustique (1). . . .	2,25 grammes	Carbonate de potasse . . .	3,3 »
Soude caustique	1,75 »	Carbonate de lithine	2,2 »
Lithine caustique	1,25 »	Phosphate tribasique de soude	10,5 »
Ammoniaque (2)	0,70 »	Trioxyméthylène	0,75 »
Carbonate de soude	2 »	Acétone	20 cent. cubes

(1) Les diverses quantités d'alcalis indiquées ont été ajoutées au moyen de liqueurs titrées.

(2) L'ammoniaque commercial que nous avons employée était à 17,6 c. c. d'AzH^3, ce qui fait pour 0,70 gr. environ 4 centimètres cubes d'ammoniaque du commerce.

Les révélateurs ainsi constitués ont tous une réaction acide à la phénolphtaléine comme le révélateur normal au sulfite et ils ne paraissent pas s'altérer plus que lui [1].

IV. — On ne peut, comme nous l'avons montré, accroître l'intensité réductrice du révélateur au diamidophénol par simple addition de sulfite au delà d'une teneur de 30 grammes de sulfite par litre [2], même en augmentant cette teneur jusqu'à la saturation. En outre, le révélateur conserve toujours une réaction notablement acide. On a cherché à augmenter l'intensité réductrice en ajoutant au révélateur normal (renfermant 30 grammes de sulfite) des proportions croissantes d'alcalis caustiques carbonatés ou de leurs succédanés pour avoir un développateur à réaction faiblement alcaline pratiquement utilisable, et aussi énergique que possible, comparable à celui qu'a cherché à préparer Lobel dans le travail cité au début de cette note.

On a, dans ce but, additionné le révélateur normal au diamidophénol, de quantités croissantes des divers alcalis et de leurs succédanés jusqu'à obtention d'un pouvoir réducteur maximum n'entraînant pas la formation d'un trop fort voile ou d'une solution trop facilement oxydable.

Voici les quantités qui nous ont paru donner ce dernier résultat :

Potasse	2,8 gr.	Carbonate de lithine	6 gr.
Soude	2 »	Phosphate tribasique de soude	20 »
Lithine	1,3 »	Acétone	20 c. c.
Ammoniaque	0,7 »	Aldéhyde à 95 °/₀	5 »
Carbonate de potasse	8 »	Trioxyméthylène	1 »
Carbonate de soude	6 »		

Toutes ces solutions, sauf celles qui sont additionnées d'ammoniaque, sont légèrement alcalines à la phénolphtaléine.

Au point de vue pratique, c'est avec l'ammoniaque, l'acétone et le carbonate de lithine que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

Les nombres précédents ne nous semblent pas correspondre, comme l'a indiqué Löbel pour la soude, à la formation du diamidophénate alcalin. S'ils paraissent se rapprocher beaucoup, dans le cas des alcalis caustiques, des nombres correspondants à la saturation des 2 HCl du chlorhydrate de diamidophénol, ils en sont notablement différents en ce qui concerne les alcalis carbonatés.

Nous ferons, du reste, observer que ce n'est pas l'acide chlorhydrique qui sature l'alcali, mais bien l'acide sulfureux du bisulfite formé, l'acide chlorhydrique étant déjà saturé par le sodium du sulfite.

Relation existant entre l'acidité des révélateurs du diamidophénol et leur pouvoir réducteur. — Les auteurs ont examiné s'il existait une relation entre la réaction plus ou moins acide des révélateurs au diamidophénol et leur pouvoir réducteur, car on admet généralement que ce dernier diminue à mesure que l'acidité augmente.

Dans ce but, ils ont dosé l'acidité de divers révélateurs choisis dans les essais précédents, au moyen d'une liqueur de soude normale en présence de phénolphtaléine.

Voici le résultat de ces essais :

Si l'on compare entre eux, d'une part les pouvoirs réducteurs de ces divers révélateurs, d'autre part leurs acidités, on voit que des révélateurs présentant de faibles variations au point de vue de l'acidité (Essais nos 32, 33, 24) possèdent pourtant des différences considérables dans leurs pouvoirs réducteurs. Par contre, des révélateurs d'acidité très variable (Expériences nos 36, 37 et 38) ont le même pouvoir réducteur.

L'augmentation de la quantité de sulfite jusqu'à la saturation donne un révélateur notablement plus alcalin que le révélateur normal, et qui pourtant possède un pouvoir réducteur trois fois plus faible.

Enfin, si l'on ramène tous ces développateurs à neutralité exacte à la phénolphtaléine, ils possèdent des pouvoirs réducteurs dont les coefficients varient entre 1 et 3.

L'acidité plus ou moins grande du révélateur n'est donc pas la cause des différences que l'on constate dans son énergie réductrice, comme on l'avait cru jusqu'ici.

En ajoutant des quantités variables de soude caustique dans le révélateur au diamidophénol et en titrant l'acidité comme précédemment, on a reconnu que l'on obtient le pouvoir ré-

---

(1) Avec l'aldéhyde ordinaire on ne peut pas obtenir une intensité aussi grande qu'avec le sulfite, l'intensité maxima que l'on obtient avec 1,8 gr. d'aldéhyde diminue lorsqu'on augmente cette quantité.

(2) Ce nombre est voisin du nombre indiqué par Reeb dans son étude sur les révélateurs chimiques (18 grammes de sulfite cristallisé pour 2 grammes de chlorhydrate de diamidophénol, soit 22,5 gr. de sulfite anhydre pour 5 grammes.) *Bulletin de la Société française de photographie* **1904**, p. 269.

ducteur maximum lorsque le révélateur a été amené exactement à neutralité à la phénolphtaléine. On est arrivé à ce résultat par l'addition de 2,03 gr. de soude titrée. Au-dessus de cette teneur, le révélateur donne du voile, brunit rapidement pendant le développement et ne peut plus être utilisé pratiquement. Il est curieux de constater que cette quantité correspond précisément, comme l'a signalé Valenta, à la proportion de soude nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrate de 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol.

TABLEAU III

Nos des essais	Composition des révélateurs		Pouvoir réducteur comparatif des révélateurs		Acidité libre exprimée en gr. SO^4H^2 par litre de révélateur
			Avant neutralisation par la soude	Après neutralisation par la soude	Avant la neutralisation
31	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 gr. 0 » 5 »			2,5
32	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 » 30 » 5 »	10	2,66	2,09
33	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 » 3,2 » 5 »	très faible	2	2,3
34	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 » 6,4 » 5 »	1	1,9	2,2
35	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 » 250 » 5 »	3,1	1,38	1,4
36	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol Potasse	1000 » 10 » 5 » 1,2 »	10	1,33	1,1
37	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol Soude	1000 » 10 » 5 » 1,2 »	10	1,33	0,9
38	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol Ammoniaque	1000 » 10 » 5 » 0,53 »	10	1,33	2,03
39	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol	1000 » 10 » 5 »	2,7	1,5	2,3
40	Eau Sulfite anhydre Diamydophénol Soude	1000 » 30 » 5 » 2 »	11	2	faiblement alcalin
41	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol Soude	1000 » 3,2 » 5 » 2 »	5,8	1	»
42	Eau Sulfite anhydre Diamidophénol Potasse	1000 » 3,2 » 5 » 2,85 »	7	1,33	»

Dans le cas de l'ammoniaque, on ne peut pas ajouter la quantité nécessaire pour obtenir la neutralité à la phénolphtaléine sans production d'un voile dichroïque intense. La liqueur doit avoir une réaction acide et ne pas renfermer plus de 0,7 gr. d'ammoniaque, soit à peu près 4 centimètres cubes d'ammoniaque du commerce (à 17 ou 18 °/₀ d'AzH^3). Si l'acidité du révélateur ne semble pas être en relation directe avec l'intensité réductrice, il n'en est pas de même de l'altérabilité à l'air, qui, toutes conditions égales d'ailleurs, est d'autant moins grande que le révélateur a une réaction acide plus marquée.

En résumé, on peut tirer des expériences qui précèdent les déductions suivantes :

1° Le chlorhydrate de diamidophénol en solution aqueuse acquiert des propriétés révélatrices notables dès qu'il est additionné d'une quantité de sulfite de soude suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique qu'il renferme et cela malgré la présence d'acide sulfureux libre.

2° Le pouvoir réducteur du révélateur s'accroît beaucoup si l'on transforme exactement en bisulfite de soude cet acide sulfureux libre.

3° L'augmentation du pouvoir réducteur est encore plus marquée si l'on sature l'acide sulfureux par les alcalis caustiques ou carbonatés pour former du sulfite neutre.

4° L'addition de quantités croissantes de sulfite jusqu'à la saturation ne donne pas un révélateur alcalin. Au delà de 30 grammes pour 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol, le pouvoir réducteur reste stationnaire. Ce pouvoir réducteur diminue à partir de 120 grammes de sulfite.

5° La plus grande partie du sulfite du révélateur normal peut être remplacée par des poids convenables des divers alcalis caustiques, carbonatés ou de leurs succédanés et donner des révélateurs acides de même pouvoir réducteur.

6° On peut augmenter sensiblement l'énergie réductrice du révélateur normal en l'additionnant de quantités convenables d'alcalis ou de leurs succédanés. C'est *l'ammoniaque*, *l'acétone* et le *carbonate de lithine* qui paraissent dans ce cas donner les meilleurs résultats.

7° L'acidité plus ou moins grande des révélateurs au diamidophénol ne semble pas présenter de relation avec leur pouvoir réducteur ; par contre, l'altérabilité est d'autant plus grande que l'acidité est plus faible.

Développement a l'édinol. — Nous avons signalé, dans nos revues précédentes (1), le chlorhydrate de *m*-amido-o-oxybenzylalcool ou *édinol*. Nous avons dit à ce moment, en énumérant ses propriétés, que sa grande solubilité permettait d'en faire des solutions concentrées. La *Société Bayer* d'Elberfeld, qui a lancé ce produit, le livre non seulement sous forme solide, mais aussi en solutions riches en révélateur qu'il n'y a qu'à étendre. Voici les instructions données par les fabricants pour l'emploi au développement des plaques.

Edinol en poudre.	1	Comme accélérateurs, on se sert d'une solution de potasse et comme retardateur de bicarbonate de soude.
Sulfite de soude	8	
Potasse	8	
Eau	90	

Le même bain, avec moitié d'édinol moins, réussit très bien pour les papiers à développement.

L'*édinol concentré* liquide, préparé par les usines d'Elberfeld, donne, sous un petit volume, un révélateur puissant qu'il suffit d'étendre de 10 à 30 fois son volume d'eau pour l'emploi. La même solution, plus étendue, sert au développement des papiers avec un peu de bromure. Pour développer les papiers au gélatino-bromure ou au gélatino-chlorure, la même fabrique prépare un révélateur spécial qui offre la latitude de fournir des tonalités différentes suivant qu'on l'emploie simplement dilué ou additionné de carbonate de potasse ou de sulfite d'acétone. Voici le mode d'emploi :

	1	2	3	4
Révélateur concentré spécial.	10 cent. cubes	10 cent. cubes	10 cent. cubes	2 cent. cubes
Eau.	90 »	80 »	90 »	100 »
Solution de carbonate de potasse à 30 °/₀ . . .	—	10 »	—	—
Sulfite d'acétone Bayer.	—	—	1,5 gr.	1 gramme

Avec une pose normale, le bain 1 donne des tons brun noir et des tons bleu noir. Le bain 3, avec une triple surexposition, fournit du brun, et le bain 4, avec une plus forte surexposition, des tonalités rouge brun et rouge.

Associé à l'hydroquinone, l'édinol constitue un bon développateur recommandé et préparé par les mêmes fabricants.

Développement alcalin a l'amidol. — M. Valenta, contrairement aux résultats annoncés par M. Löbel, a trouvé que l'amidol, en présence de soude caustique, ajoutée en quantité suffisante pour neutraliser le groupe HCl, fournit un bain développateur très maniable. Il ne faut pas ajouter trop peu d'alcali, car alors il y a formation d'un phénate (2).

Rôle des alcalis dans les révélateurs organiques. — On admet généralement que le rôle des alcalis ou de leurs succédanés dans les révélateurs est de saturer l'acide bromhydrique qui prend

(1) *Monit. Scient.*, **1903**, 388 et **1905**, 402.
(2) *Chemische Industrie*, **1905**, 712.

naissance dans l'opération du développement par l'action de l'hydrogène (fourni, soit directement par le réducteur, soit par la décomposition de l'eau sous l'influence du réducteur) sur le brome du bromure d'argent.

Reeb a récemment contesté cette hypothèse et a supposé que les alcalis sont destinés à former avec les révélateurs des combinaisons salines qui sont décomposées ensuite par l'acide bromhydrique (1). Il a admis, en outre, qu'une substance renfermant la fonction développatrice ne peut révéler l'image latente que si elle possède une constitution saline ou peut fournir un sel au moment du développement, de façon que la partie basique de ce sel puisse saturer l'acide bromhydrique (2).

Dans les deux hypothèses précédentes, la quantité d'alcali nécessaire pour produire le développement devrait donc être la même. En effet, que l'alcali soit à l'état libre dans le révélateur, ou combiné au réducteur, il saturera toujours la même quantité d'acide bromhydrique.

Or, il y a une grande disproportion entre la quantité d'alcali pratiquement employée et celle qui devrait être nécessaire d'après les théories sus-mentionnées. Ces hypothèses ne sauraient donc nous satisfaire.

MM. A. et L. Lumière et Seyewetz (3) ont cherché à expliquer le rôle de l'alcali dans les révélateurs en élucidant les points suivants :

1° Quelle est la quantité moyenne d'acide bromhydrique intéressée dans le développement d'une plaque au gélatino-bromure de dimensions déterminées ? Le développement peut-il avoir lieu en additionnant le révélateur de la quantité théorique d'alcali pour saturer l'acide bromhydrique ? Quel rapport existe-t-il entre-t-il entre le pouvoir réducteur d'un révélateur renfermant cette quantité d'alcali et la quantité susceptible de produire l'effet réducteur maximum ? Ce rapport est il identique pour un même révélateur, avec les alcalis caustiques et avec les alcalis carbonatés et, pour un même alcali varie-t-il avec la nature du révélateur ?

2° Dans un même révélateur peut-on remplacer un poids déterminé d'alcali par les poids équimoléculaires des divers alcalis ou de leurs succédanés pour obtenir la même énergie réductrice ? Dans le cas contraire, quel rapport existe-t-il entre les quantités trouvées et les poids équimoléculaires ?

3° Les rapports entre les poids respectifs des divers alcalis qui communiquent à un révélateur une énergie réductrice déterminée, sont-ils les mêmes pour tous les révélateurs ?

4° Enfin peut-on obtenir le même effet réducteur au bout du même temps en employant des poids des divers réducteurs proportionnels à leurs poids moléculaires additionnés d'une quantité constante d'alcali ?

5° Quel est, en somme le rôle des alcalis dans les révélateurs ?

I. — Pour déterminer la quantité moyenne d'acide bromhydrique qui peut prendre naissance dans le développement d'une plaque 13 × 18 par exemple, on a imprimé sur 6 plaques 13 × 18 une image présentant de grandes surfaces éclairées, afin d'obtenir une forte réduction par développement. Le développement a été poussé à fond pour avoir le maximum d'intensité, puis les plaques, après fixage et lavage, ont été râclées et traitées par l'acide nitrique, étendu de façon à dissoudre l'argent réduit par le révélateur. Par ébullition prolongée, on a détruit la gélatine, puis on a dosé l'argent à l'état de chlorure dans la solution.

Voici les résultats obtenus :

Chlorure d'argent	0,3652 gr.
Soit argent	0,274 gr.

correspondant à acide bromhydrique 0,2052 gr. pour 6 plaques 13 × 18, soit 0,0342 gr. d'acide bromhydrique par plaque 13 × 18, quantité saturée par 0,02366 gr. de potasse caustique.

Nous avons essayé si, avec cette petite quantité de potasse, on peut, dans un révélateur à l'hydroquinone, par exemple, développer une plaque 13 × 18, et d'autre part 4 plaques 13 × 18 avec une quantité d'alcali 4 fois plus grande. On a opéré sur 75 centimètres cubes de révélateur. Dans le premier cas, le développement a été assez lent (1 heure et demie environ, à la température de 20°), le cliché est peu intense et voilé. Dans le deuxième cas, la durée du développement des 3 premières plaques a été respectivement de 6, 12 et 28 minutes. La quatrième plaque, après 35 minutes, n'a donné qu'une image très faible, mais il faut tenir compte de la quantité de révélateur emportée par chaque plaque au moment où on la retire du bain.

---

(1) Reeb. — *Bull. de la Société française de photographie*, **1904**, p. 324.

(2) On ne conçoit pas comment cette hypothèse peut s'appliquer aux réducteurs nettement basiques, comme la paraphénylènediamine, dont l'énergie réductrice est considérablement augmentée par l'addition d'alcalis et avec lesquels on ne peut pas admettre de salification par les alcalis.

(3) *Bull. Soc. franç. phot.*, **1906**, 32, et *Revue trimestrielle des travaux de recherches des laboratoires photographiques*, dirigés par A. et L. Lumière, **1906**, V.

TABLEAU I

	Composition des révélateurs employés et quantité de soude et de carbonate de soude par litre de révélateur au-delà desquelles le pouvoir réducteur reste stationnaire		Soude caustique (titrée)	Carbonate de soude anhydre	Quantité théorique de soude pouvant saturer exactement l'acide bromhydrique formé avec le poids de réducteur employé dans 1 litre
Paraphénylènediamine	Eau Sulfite anhydre Paraphénylènediamine	1000 60 10	gr. 17,5	20	7,3
Glycine	Eau Sulfite anhydre Glycine	1000 45 17	gr. 17,5	45	8,2
Paramidophénol	Eau Sulfite anhydre Paramidophénol	1000 100 10	gr. 17,5	Solubilité incomplète	7,3
Adurol	Eau Sulfite anhydre Adurol	1000 40 10	gr. 12,5	45	5,5
Pyrocatéchine	Eau Sulfite anhydre Pyrocatéchine	1000 40 10	gr. 22,5	45	7,3
Edinol	Eau Sulfite anhydre Edinol	1000 40 10	gr. 15	15	5,7
Hydramine	Eau Sulfite anhydre Hydramine	1000 15 5	gr. 12,5	Solubilité incomplète	3,65
Iconogène	Eau Sulfite anhydre Iconogène	1000 30 31	gr. 20	50	10,7
Acide pyrogallique	Eau Sulfite anhydre Acide pyrogallique	1000 25 10	gr. 10 difficile à juger à cause du voile intense	30	6,3
Métol	Eau Sulfite anhydre Métol	1000 40 10	gr. 15	20	7,6
Métol-hydroquine	Eau Sulfite anhydre Métol Hydroquinone	1000 50 5 9	gr. 7,5	15	10,4
Métoquinone	Eau Sulfite anhydre Métoquinone	1000 60 9	gr. 7,5	20	6
Hydroquinone	Eau Sulfite anhydre Hydroquinone	1000 40 10	gr. 7,5	35	7,3

On a répété l'expérience précédente en remplaçant la potasse par la quantité correspondante de soude caustique (0,017 gr.).

Les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes, mais en remplaçant la soude par le poids équimoléculaire de carbonate de soude (0,023), le pouvoir réducteur s'est montré un peu plus faible.

Si l'on n'emploie que le poids de réducteur strictement nécessaire pour former l'acide bromhydrique pouvant neutraliser ces petites quantités d'alcalis (0,023 d'hydroquinone pour 0,017 de soude), le pouvoir réducteur devient sensiblement nul. L'addition d'un excès d'alcali à cette même quantité d'hydroquinone, donne un révélateur dont l'action réductrice est très faible.

On a déterminé, en outre, quelles sont les quantités d'alcali caustique (soude par exemple) d'une part, et d'alcali carbonaté (carbonate de soude) d'autre part, au delà desquelles le pouvoir réducteur cesse d'augmenter pour des révélateurs renfermant les quantités de réducteur et de sulfite le plus habituellement employées.

Ces résultats sont consignés dans le tableau I (p. 7).

On a comparé le pouvoir réducteur de révélateurs à l'hydroquinone (renfermant par litre 10 grammes d'hydroquinone et 40 grammes de sulfite anhydre) en opérant dans chaque cas sur 75 centimètres cubes de solution et en les additionnant des quantités d'alcalis suivantes :

N° 1	Soude	0,017 gr.	Quantités pouvant saturer exactement l'acide bromhydrique formé dans le développement d'une plaque 13×18.
N° 2	Carbonate de soude . . .	0,023 »	
N° 3	Soude	0,56 »	Quantités qui pour 75 centimètres cubes de ce révélateur correspondent au pouvoir réducteur maximum.
N° 4	Carbonate de soude . . .	2,63 »	

Les durées de développement respectives, pour obtenir des images d'égale intensité, ont été entre elles comme les nombres 120 et 1 dans les essais n° 1 et n° 3 avec la soude, et comme 60 et 1 dans les essais n° 2 et n° 4 avec le carbonate de soude [1].

II. — Nous avons examiné si, avec un révélateur quelconque, l'hydroquinone, par exemple, on peut obtenir le même effet réducteur après la même durée de développement, toutes conditions étant égales d'ailleurs, en remplaçant le poids d'alcali que renferme le révélateur par des quantités équimoléculaires des divers alcalis ou de leurs succédanés.

Dans ces conditions, les alcalis caustiques conduisent seuls à ce résultat : les carbonates alcalins et leurs succédanés, sauf le trioxyméthylène, donnent des révélateurs dont l'énergie réductrice est variable et notablement inférieure à celle des alcalis caustiques. On a cherché à la rendre égale à cette dernière en augmentant méthodiquement les quantités d'alcali.

Dans ce but, on a expérimenté l'effet de chaque alcali ou succédané employé en quantité croissante ; dans chaque série on a choisi les proportions donnant après le même temps la même intensité, et on y a développé comparativement les plaques. Suivant les effets constatés au bout du même temps, on a modifié les quantités de chaque alcali pour obtenir des résultats identiques.

Nous avons constaté qu'on peut toujours amener un révélateur à la même énergie réductrice avec les alcalis carbonatés ou leurs succédanés qu'avec les alcalis caustiques, mais seulement si l'on en prend des poids deux à huit fois plus grands que ne l'indiquerait l'équivalence moléculaire.

Toutefois, avec certains réducteurs, l'on n'obtient ce résultat que si les alcalis caustiques à remplacer sont en petite quantité, car en trop grande proportion ils donneraient une énergie réductriee que ne pourraient produire les alcalis carbonatés, même en quantités considérables.

Les essais précédents ont été faits avec les principaux révélateurs du commerce.

Le tableau II suivant rend compte de ces essais. Tous les nombres sont rapportés à 10 grammes de lithine caustique alcali, dont le poids moléculaire est le plus faible.

Pour le révélateur à la glycine, nous avons constaté que l'addition d'une quantité d'alcali inférieure à 1 gramme de soude caustique pour 2,5 gr. de glycine, ne communique au révélateur qu'un pouvoir réducteur extrêmement faible et notablement moindre que si l'on avait employé un carbonate alcalin. Au-dessus des quantités précédentes, l'action des alcalis carbonatés devient plus faible que celle des alcalis caustiques. Les chiffres du tableau ci-dessus ne s'appliquent qu'aux proportions dépassant cette limite.

---

(1) Ces rapports n'ont rien d'absolu. Ils varient naturellement avec la dilution de l'alcali que l'on adopte pour les solutions n° 1 et n° 3, et avec la proportion d'hydroquinone que renferment ces solutions. C'est pourquoi nous avons précisé la teneur des solutions en révélateur et en alcali.

TABLEAU II

Tableau du remplacement des alcalis et de leurs succédanés dans les différents révélateurs

Noms des alcalis et de leurs succédanés	Nombres équivalents calculés	Hydroquinone	Métroquinone	Métolhydroquinone	Métol	Acide pyrogallique	Iconogène	Hydramine	Edinol	Pyrocathéchine	Adurol	Paramidophénol	Glycine	Paraphénylène diamine
Composition des révélateurs à laquelle correspondent les nombres du tableau		Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 40 Hydroquinone . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 60 Métoquinone . . . 9	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 50 Métol . . . 5 Hydroquinone . . . 9	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 50 Métol . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 30 Acide pyrogallique . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 30 Iconogène . . . 35	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 15 Hydramine . . . 5	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 40 Edinol . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 40 Pyrocatéchine . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 40 Adurol . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 100 Paramidophénol . . . 10	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 45 Glycine . . . 17	Eau . . . 1000 Sulfite anhydre . . . 60 Paraphénylène diamine . 10
Lithine caustique	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Soude caustique	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	15,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
Potasse caustique.	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
Carbonate de lithine anhydre.	15,4	86	31,5	31,5	31,5	43	31,5	Dissolution incomplète	31,5	31,5	31,5	Dissolution incomplète	101,5	491
Carbonate de soude anhydre.	22,1	160	57	57	57	57	57	»	57	57	57	»	203	727
Carbonate de potasse anhydre.	28,7	126	47	47	47	54	47	»	57	57	57	»	124,5	600
Trioxyméthylène	12,5	14	14	14	14	14	14	20	14	7	8,5	14	Ne développe pas	13
Aldéhyde à 95 °/₀	24,1	34	34	28,5	31,5	34	34	43	28,5	23	28,5	28,5	26	18
Phosphate tribasique de soude.	158,3	200	200	143	171,5	200	200	200	128,5	143	128,5	143	152	318
Acétone	30	457	143	114	114	428,5	143	Dissolution incomplète	143	143	286	Dissolution incomplète	623,5	Action très faible

Nota. — Les proportions d'aldéhyde et d'acétone sont indiquées en volume (cent. cubes pour 10 gr. de lithine caustique).

Nous n'avons pas fait figurer l'ammoniaque dans la liste précédente, car cette substance donne dans tous les cas, du voile dichroïque qui, non seulement empêche de juger de l'intensité du cliché, mais le rend inutilisable pratiquement.

Les proportions d'alcalis caustiques ont été déterminées avec des solutions exactement titrées et correspondant à des quantités exactes de KOH, NaOH et LiOH car les produits du commerce ont une composition extrêmement variable.

Dans le révélateur à la paraphénylènediamine, au contraire, l'addition d'alcalis caustiques provoque une action réductrice considérablement plus énergique que s'il s'aglssait d'alcalis carbonatés et n'augmente plus à partir d'une quantité correspondant à 20 grammes de carbonate de soude anhydre pour 10 grammes de paraphénylènediamine.

Influence des poids relatifs d'alcalis et de réducteur. — On a répété les essais précédents :

1° *Avec les mêmes proportions d'alcalis (correspondant à 1,75 gr. de lithine par litre) et des concentrations trois fois moindres en réducteur et en sulfite.*

2° *Avec les mêmes proportions d'alcalis et des concentrations doubles en réducteur et en sulfite.*

3° *Avec le 1/3 des proportions d'alcalis précédentes et des concentrations trois fois moindres en réducteurs et en sulfite.*

Dans ces différentes conditions, les nombres du tableau ci-dessus subissent avec quelques révélateurs des modifications notables.

Avec l'iconogène, le métol, la paraphénylènediamine, la métoquinone, le métol-hydroquinone, le paramidophénol et l'adurol, les différences constatées sont insignifiantes.

IV. — Nous avons comparé les pouvoirs réducteurs des divers développateurs renfermant des poids équimoléculaires de réducteurs additionnés d'une même quantité d'un alcali caustique, la soude par exemple. Ces révélateurs ont une énergie réductrice très différente.

On a reconnu qu'on peut constituer à l'aide de quantités équimoléculaires des divers réducteurs, des révélateurs possédant la même énergie, en les additionnant de quantités variables soit de soude caustique, soit de carbonate de soude.

Les quantités d'alcalis nécessaires pour obtenir ce résultat sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Noms des divers révélateurs par ordre de pouvoir réducteur décroissant.	Poids équimoléculaire de réducteur renfermé dans 1 litre de révélateur contenant 45 gr. de sulfite de soude anhydre.	Cas de la soude caustique		Cas de carbonate de soude	
		Poids relatifs de soude caustique nécessaires pour produire la même énergie réductrice, le poids de soude nécessité par la métoquinone étant pris pour unité.	Puissance réductrice comparée des divers révélateurs, celle du révélateur à la glycine étant prise pour unité.	Poids relatifs de carbonate de soude nécessaires pour produire la même énergie réductrice, le poids de carbonate de soude nécessité par la métoquinone étant pris pour unité.	Puissance réductrice comparée des divers révélateurs, celle du révélateur à la glycine étant pris pour unité.
Métoquinone	12	1	4,2	1	74
Métol-hydroquinone . .	4 gr. métol. 9 gr. hydro.	1,25	3,33	4	18,5
Paramidophénol . . .	11	1,25	3,33	Dissolution incomplète	—
Paraphénylènediamine .	11	1,25	3,33	Cas particulier	—
Hydramine	11	1,66	2,5	Dissolution incomplète	—
Acide pyrogallique . .	12,6	1,66	2,5	11	6,7
Hydroquinone	11	2,08	2	34	2,2
Pyrocatéchine	11	2,3	1,8	40	6,1
Métol	17	2,3	1,8	10	7,4
Iconogène.	26	2,3	1,8	11	6,7
Edinol	14	2,8	1,5	32	23
Adurol	14,5	3	1,43	17	4,1
Glycine.	16,5	4,2	1	74	1

V. — L'examen du tableau de remplacement des alcalis dans les divers révélateurs nous permet de faire les remarques suivantes :

1° Les alcalis caustiques peuvent se remplacer en quantités équimoléculaires dans tous les révélateurs.

2° Avec les carbonates alcalins, non seulement les quantités à employer sont beaucoup plus fortes que celles qui sont calculées équimoléculairement d'après le poids des alcalis caustiques, mais encore les quantités des divers carbonates alcalins à employer ne sont pas proportionnelles à leurs poids moléculaires.

En outre, le carbonate de potasse bien qu'ayant un poids moléculaire supérieur à celui du car-

bonate de soude, doit toujours être employé en plus faible proportion que ce dernier, tandis que la quantité de soude caustique qui entre dans un révélateur ne peut être remplacée que par un poids supérieur de potasse caustique. Les proportions de carbonates alcalins à employer sont sensiblement les mêmes avec un grand nombre de révélateurs, mais diffèrent notablement avec les réducteurs suivants : *Hydroquinone*, *acide pyrogallique*, *glycine et paraphénylènediamine.*

L'hydroquinone, bien qu'isomère de la pyrocatéchine, exige des quantités de carbonates alcalins environ trois fois plus grandes que cette dernière. Enfin la glycine et la paraphénylènediamine font exception aux règles précédentes.

Pour la première, nous avons indiqué que des quantités d'alcalis caustiques inférieures à 1 gramme de soude caustique pour 2,5 gr. de glycine donnent une très faible activité réductrice, notablement inférieure à celle qu'on obtient avec les alcalis carbonatés. Au-dessus de cette quantité, les alcalis caustiques redeviennent plus actifs que les carbonates.

On peut expliquer cette anomalie en supposant que dans la glycine :



$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzH - CH^2 - COOH \end{array} \right.$$

le carboxyle est d'abord salifié par l'alcali caustique et que le sel formé n'est plus décomposable par l'acide bromhydrique, tandis que le carbonate de soude ne produit pas à froid cette salification et peut agir directement sur l'acide bromhydrique. Si l'on traite, en effet, la glycine par du carbonate de soude, il n'y a pas dégagement visible d'acide carbonique à froid.

En outre, la quantité de soude caustique à partir de laquelle l'alcali caustique paraît exercer normalement son action sur le pouvoir réducteur, est un peu supérieure à celle qu'exigerait la salification du carboxyle. Ces faits viennent à l'appui de notre hypothèse.

Pour la paraphénylènediamine, ces nombres sont encore beaucoup plus élevés et correspondent à environ 30 fois les quantités équimoléculaires, tandis qu'avec les alcalis caustiques des quantités relativement faibles sont suffisantes.

Cette anomalie peut s'expliquer si l'on admet que la paraphénylènediamine, qui est une base forte, absorbe l'acide bromhydrique avant que celui-ci puisse décomposer le carbonate de soude, et que le bromhydrate formé n'est pas décomposé à froid par les carbonates alcalins, tandis qu'il le serait par les alcalis caustiques. A l'appui de cette hypothèse, on peut constater que le bromhydrate de paraphénylènediamine ne dégage pas d'acide carbonique à froid en présence du carbonate de soude.

Avec les succédanés des alcalis, on a obtenu des chiffres variables dont un assez grand nombre (ceux que l'on obtient avec le trioxyméthylène, l'aldéhyde et le phosphate) sont voisins des quantités équimoléculaires calculées par rapport aux alcalis caustiques.

L'acétone donne des nombres très variables, compris entre 5 fois et 20 fois la quantité équimoléculaire (calculée par rapport au poids de soude caustique). En outre, avec certains révélateurs, l'énergie réductrice diminue beaucoup quand on dépasse une certaine quantité d'acétone. On observe le même phénomène avec le trioxyméthylène.

Si l'on se reporte aux expériences faites en employant les quantités d'alcalis juste suffisantes pour neutraliser l'acide bromhydrique qui prend naissance dans le développement d'une plaque 13×18, on voit que cette petite quantité d'alcali est suffisante pour permettre le développement de l'image latente en présence d'un excès d'hydroquinone. Par contre, elle devient tout à fait insuffisante si le poids d'hydroquinone correspond exactement à la quantité d'hydrogène nécessaire pour former l'acide bromhydrique pouvant prendre naissance dans le développement d'une plaque 13×18.

Dans ce dernier cas, on peut pourtant produire une faible action réductrice en augmentant beaucoup la proportion d'alcali.

En examinant les quantités d'alcali caustique d'une part, et d'alcali carbonaté d'autre part, qui, pour les divers révélateurs, produisent l'action développatrice maxima pour un poids de réducteur déterminé, on voit que ces quantités sont très différentes pour de mêmes proportions de réducteurs, ayant des poids moléculaires égaux ou très voisins, tels que l'hydroquinone, la pyrocatéchine, le paramidophénol, la paraphénylènediamine. Ces quantités d'alcalis diffèrent en outre notablement (sauf avec l'hydroquinone) de celles qui peuvent saturer exactement l'acide bromhydrique formé avec l'hydrogène de ces réducteurs (en supposant qu'une molécule de réducteur fournisse H^2).

Enfin les expériences précédentes montrent qu'on peut obtenir le même effet réducteur avec des poids équimoléculaires des diverses substances révélatrices, mais en les additionnant de quantités variables d'un même alcali, soit caustique, soit carbonaté. L'ordre dans lequel on peut classer ces réducteurs d'après les quantités croissantes d'alcali caustiques nécessaire pour produire le même effet, diffère notablement suivant qu'on utilise les alcalis caustiques ou les alcalis car-

bonatés ; dans les deux cas pourtant, c'est la métoquinone qui exige le moins d'alcali et la glycine qui en nécessite le plus.

Voici dans quel ordre, on peut classer les divers révélateurs d'après la quantité croissante d'alcali caustique qu'ils exigent :

Métoquinone, Métol-Hydroquinone, Paramidophénol, Paraphénylènediamine, Hydramine, Acide pyrogallique, Hydroquinone, Pyrocatéchine, Métol, Iconogène, Edinol, Adurol, Glycine.

En résumé, ces divers résultats montrent que les alcalis ou leurs succédanés jouent dans le développement un rôle beaucoup plus complexe que celui qu'on leur attribue habituellement. On ne saurait admettre, en effet, qu'un corps dont le but est uniquement de saturer la faible quantité d'acide bromhydrique qui prend naissance par suite de la réduction du bromure d'argent, ne puisse être remplacé équimoléculairement par divers saturateurs d'acide bromhydrique. De même, on ne conçoit pas que les révélateurs exigent pour produire le même effet réducteur des quantités aussi variables des divers alcalis et de leurs succédanés : ces différences s'appliquent même à deux isomères comme l'hydroquinone et la pyrocatéchine, ce que les hypothèses récentes n'expliquent pas mieux.

II. — Procédés négatifs.

Émulsion au gélatino-bromure. — Suivant M. Marc Imes au lieu de préparer l'émulsion de gélatino-bromure avec de l'azotate d'argent, on part de l'azotite d'argent. Il précipite une solution d'azotate d'argent à 12 %, avec une solution concentrée d'azotite de sodium ou de potassium. Le précipité jaune qui se dépose est décanté et lavé, puis introduit dans de la gélatine dissoute dans l'eau en même temps que du bromure d'ammonium. Il y a double décomposition et l'azotite d'ammonium formé est présumé moins nuisible que l'azotate qui se forme quand on part de l'azotate d'argent. Il est important d'avoir une émulsion neutre, l'acide azoteux réduisant le bromure d'argent ; aussi ajoute-t-on quelques gouttes d'ammoniaque au liquide. L'émulsion s'emploie sans lavage [1].

Radio-Brom. — M. Guilleminot [2] a tenté d'arriver à préparer des émulsions rapides à grains fins, conditions difficiles à réaliser simultanément puisque jusqu'ici l'une excluait l'autre. Il a réussi à créer une nouvelle sorte de plaques dans laquelle le grain est à un état d'extrême finesse et dont la sensibilité dépasse tout ce qui a été fait jusqu'à ce jour. La finesse du grain permet l'enregistrement de détails extrêmement délicats ; on perçoit encore très nettement des détails ayant moins de $\frac{1}{40}$ de millimètre. Ce fait présente un réel intérêt pour les petits clichés destinés à l'agrandissement, alors que les plaques ordinaires ne donnent guère que le $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Ces nouvelles plaques présentent les avantages suivants. D'abord elles peuvent supporter à rapidité égale une exposition beaucoup plus longue que les autres sans se solariser. Alors que la plaque ordinaire montre un commencement de solarisation à partir de 7 000 fois l'exposition normale ; cette solarisation augmente rapidement, elle est déjà marquée à 10 000 fois et complète à 25 000 fois. Les plaques à grain fin ne montrent de solarisation qu'à partir de 15 000 fois l'exposition normale ; cette solarisation n'est complète que pour 1 500 000 fois. Ces plaques à grain fin donnent en outre une gradation bien meilleure que celle des plaques à grain normal. Enfin au point de vue orthochromatique, elles se rapprochent des émulsions au collodion et donnent des effets plus complets, voisins des excellents résultats fournis par le collodiobromure.

III. — Procédés positifs.

Papiers directs. — Nous avons signalé dans notre précédente revue [3] les tentatives de MM. Foucaut pour arriver à préparer un papier aux sels d'argent noircissant directement à la lumière en donnant une épreuve comparable à celles des papiers par développement. La réalisation industrielle des résultats obtenus dans les recherches de ces deux expérimentateurs est chose faite. M. Grieshaber a mis en vente sous le nom de *papier bromyl* un produit fort intéressant. Le papier *bromyl* permet d'effectuer le tirage direct des positifs très rapidement. Un cliché fournissant une épreuve en 60 minutes sur papier au citrate d'argent donne le même résultat en quatre fois moins de temps sur papier *bromyl*. L'emploi d'une lumière artificielle devient possible avec ce papier. En fixant après tirage dans l'hyposulfite de soude à 10 %, on a une image sépia, d'un

(1) *Chemische Industrie*, **1905**, 675.
(2) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, **1905**, 485.
(3) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, **1905**, 315.

ton très doux. L'emploi d'un virage fixateur fournit des tons se rapprochant de ceux du papier au citrate d'argent. On peut aussi effectuer le virage séparément en se servant des différentes formules connues ; un virage spécial, le *bromyl-virage* donne une gamme de tons très variée.

Rappelons ici que MM. Lumière ont publié ici même [1] une méthode permettant d'obtenir des préparations sensibles noircissant à la lumière et ne contenant pas de sels d'argent solubles. Le papier, dit Actinos, se traite après exposition et lavage par un virage-fixateur ou par virage et fixage séparés. Le virage-fixage donne des tons allant du jaune sépia au brun noir. On aura des tonalités variées en visant à la thiocarbamide ou au chloroplatinite.

Les mêmes fabricants viennent de livrer à la consommation un nouveau papier qui semble appelé à un grand succès, le papier Takis. La caractéristique de ce papier réside dans la possibilité d'obtenir, à la suite d'une exposition courte à la lumière du jour, des épreuves qu'il suffit de traiter par l'eau pour les amener à l'intensité normale. Ce développement à l'eau est suivi des manipulations Virage et Fixage habituellement usitées avec les papiers par noircissement direct.

Voici le mode opératoire indiqué, il est assez original :

Exposer le papier dans le chassis-presse, sous le négatif, à la lumière du jour, jusquà ce que l'image soit nettement apparente. La durée de cette exposition peut varier dans de très larges limites. Dès que l'image est à peine visible, il est possible d'obtenir, par les manipulations suivantes, une épreuve intense, mais il est préférable de pousser l'impression un peu plus loin. En général, une exposition de 3 à 10 minutes suffit.

On retire l'épreuve du chassis-presse et la place dans une cuvette contenant une petite quantité d'eau, 100 centimètres cubes environ pour une épreuve 13×18 et, lorsque l'épreuve est bien mouillée, on rejette la moitié du liquide, puis continue le développement dans ce qui reste. L'image ainsi traitée augmente peu à peu d'intensité ; on suit la marche de ce développement à l'eau en quelque sorte automatique jusqu'à ce que l'on juge l'intensité suffisante. Cette opération peut s'effectuer, soit à la lumière artificielle, soii à la lumière diffuse faible. Il n'est pas nécessaire d'opérer dans le laboratoire obscur.

Lorsque l'épreuve a atteint toute sa vigueur, on lave à grande eau, puis on procède au virage et au fixage. Pour certains tons sépias, il suffit de fixer à l'hyposulfite de soude à 15 %. On peut aussi traiter l'image par le bain virage-fixage combinés ordinaire et avoir des tons analogues à ceux que donne le papier au citrate. Enfin, on obtient de beaux tons noirs en traitant les épreuves par le virage au chloroplatinite de potassium et en les fixant ensuite dans le bain de virage-fixage combinés.

Les épreuves sont lavées et achevées comme s'il s'agissait du papier au citrate. Ce papier permet donc de fournir un grand nombre d'épreuves à demi-teintes et tonalités variées en un temps très court.

Papiers a développement. — On cherche de plus en plus à obtenir des fabricants de produits photographiques des papiers rapides à développement, mais ne possédant pas la trop grande célérité du gélatino-bromure. Ces papiers présentent l'avantage de ne pas exiger les mêmes précautions rigoureuses, au point de vue de l'éclairage, que le papier au gélatino-bromure ; étant un peu plus lents, ils permettent de plus grands écarts de pose.

Les *Farbenfabriken* d'Elberfeld, fabriquent un papier dit nouveau papier Toula, qui présente toutes les qualités du papier au gélatino-bromure mais, de plus a l'avantage de résister au traitement à l'eau bouillante, ce qui permet de l'employer sans accident dans les pays tropicaux. Il faut faire usage d'un révélateur énergique pour avoir de beaux tons noirs.

Eau	A	B	C
Métabisulfite de potasse	1000	1000	1000
Sulfite de soude cristallisé	10	—	125
Carbonate de potasse	—	—	—
Sulfite d'acétone Bayer	30	50	—
Carbonate de soude cristallisé	—	35	250
Edinol	—	10	—
Hydroquinone	5	—	15
Bromure de potassium	0,2	—	10

Le papier Saint-Luc des mêmes fabricants est un peu plus rapide ; il peut se développer sans la lumière rouge. L'éclairage au moyen d'une bougie, du gaz, du pétrole est sans action. A la lumière diffuse, à 2 mètres de la fenêtre, on posera 1 à 10 secondes ; avec une lampe à pétrole à 15 centimètres, on portera la pose à 10-15 minutes. Les tons sont noirs ; on a des tons bruns en développant à l'édinol et au sulfite d'acétone. Le papier Pan est un papier du même genre per-

(1) *Monit. scient.*, **1906**, 174.

mettant l'obtention de teintes variées. On l'impressionne à la lumière du jour pendant 2 secondes en moyenne. La tonalité varie avec la concentration du révélateur et la durée de l'exposition. Ainsi les tons noirs correspondent au révélateur normal, alors que les tons rouge orange exigent une surexposition de 20 fois la pose normale et une dilution du révélateur normal à 40 fois son volume.

Les révélateurs A et B concernent le papier Saint-Luc et le révélateur C le papier Pan.

Procédé a la gomme bichromatée pour petites dimensions. — M. Renault [1] a modifié de la manière suivante le procédé.

Il emploie : 1° du bichromate de potasse en solution, à 9-10 %;

2° de la gomme en solution *ancienne* (3 à 4 mois) à 30 %;

3° des couleurs d'aquarelles en tubes (il recommande les noirs de vigne et de bougie de Rowney, les indigo, laque fine et vert anglais de Lefranc, les rouges de Venise, brun rouge, laque de garance foncée, jaune indien de Bourgeois aîné). L'indigo, le vert anglais et le jaune indien ne peuvent servir que mélangées avec le noir;

4° du papier de Rives, blanc et lisse;

5° du papier simple transfert ou du papier à lettre gélatinisé avec de la gélatine en solution à 3 %, puis insolubilisé dans le formol à 10 %.

Sur le papier gélatiné on emploie la gomme à 25 % et la gomme à 30 % sur le papier non gélatiné. Pour le papier simple transfert on ramène la solution gommeuse à 20 %;

6° une brosse spalter de première qualité extra fine:

7° un pinceau dur en soies de porc servant à malaxer la couleur;

8° une queue de morue;

9° un gabarit en zinc plané servant à maintenir les épreuves au fond de l'eau.

On malaxe la gomme à laquelle on a mélangé de la couleur. Pour éviter les dépôts du fond et le gras de la surface, on puise au centre avec un tube. Le papier est alors sensibilisé dans le bain de bichromate, puis égoutté et essoré avec un rouleau de gélatine sur une dalle poreuse. Le papier est posé sur une glace et recouvert à la brosse de la mixture colorée.

On sèche et insole. Pour le dépouillement, on se sert d'eau froide ou tiède. Une fois l'image dégagée, on l'égoutte sur un plan incliné, sur du buvard, et on la passe au bisulfite à 5 % pour enlever le bichromate restant. Il n'y a plus qu'à rincer.

Callitypie. — M. J. Thomson [2] indique les formules suivantes pour la préparation des papiers de ce genre :

	A	B
Citrate de fer ammoniacal	13 grammes	—
Oxalate de fer	8 »	—
Oxalate de potasse	8 »	—
Chlorure de cuivre	4 »	—
Acide oxalique	2,5 »	0,4
Gomme arabique	6 »	—
Azotate d'argent	—	93,7
Acide citrique	—	3,8
Eau distillée	280 »	75

On imprègne du papier (de préférence du papier de fil) avec la solution A, et le laisse sécher; ensuite on le passe dans le bain B pour le sensibiliser. Le papier sensible est alors séché modérément. On expose au soleil; il suffit, en général, de 2 à 3 minutes pour avoir une image châtain foncé sur fond jaune. On sort du châssis avant l'apparition des demi-teintes. Le développement s'effectue en immergeant l'épreuve dans l'eau. Il suffit d'un court lavage pour éliminer les sels non impressionnés. On passe dans un faible bain de fixage dans lequel les épreuves foncent; l'opération est terminée quand les épreuves ne prennent plus de brillant. Un séjour trop prolongé dans le bain de fixage n'est pas à recommander. On lave ensuite une demi-heure. Les images sont d'un beau rouge brun. En augmentant la quantité de citrate, on développe les contrastes; avec des solutions riches en fer, on corrige la mollesse des épreuves.

Papier au ferroprussiate. — Pour obtenir des épreuves en bleu sur des cartes postales, on recouvre ces dernières de la solution A ci-contre :

	A	B
Oxalate ferroammoniacal	1 gramme	—
Oxalate citroammoniacal	1 »	—
Ferricyanure de potassium	—	1 gramme
Eau distillée	15 grammes	1 »

(1) *Bull. Soc. franç. phot.*, **1905**, 278.
(2) *Chemische Industrie*, **1905**.

Les cartes, une fois séchées, sont insolées, puis trempées dans la solution B dans laquelle l'image fonce et bleuit. En cas de surexposition, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque.

IV. — Réducteurs et renforçateurs.

Réduction des images au platine. — M. Johnson [1] a indiqué pour descendre les épreuves au platine une solution à 10 % de chlorure de chaux dans l'eau tiède. On agite et laisse refroidir. La solution est très active, on l'étend quand on ne veut qu'éclaircir l'épreuve.

Renforçateur Bayer. — L'opération du renforcement ne se fait pas toujours au gré de l'opérateur, car elle est délicate à conduire. Sous le nom de renforçateur *Bayer*, les *Farbenfabriken* d'Elberfeld ont préparé un produit, à base d'urane, qu'il suffit de dissoudre dans l'eau. Le renforcement s'opère rapidement, en laissant les lumières transparentes. L'action est régulière et douce ; le cliché reste harmonisé. Au cas où le renforcement serait poussé par trop loin, il suffirait d'un lavage à l'eau renfermant des traces de carbonate de soude pour ramener le cliché à l'intensité normale. Les clichés conservent leur grain fixe, ce qui n'arrive pas toujours avec le renforcement au bichlorure de mercure et l'ammoniaque. Dans la pratique, on se sert d'une solution à 4 % qui ne se conserve bien que dans l'obscurité. Il suffit d'un rinçage de quelques minutes pour éliminer les sels. Les clichés à renforcer doivent, bien entendu, être exempts d'hyposulfite.

V. — Virages.

Virage a l'or et a l'étain. — D'après Stoicesou [2], on obtient un bon virage en employant les liqueurs suivantes :

	A	B
Chlorure d'étain	21 grammes	—
Acide citrique	9,3 »	—
Soude ou borax	4,2 »	—
Chlorure de sodium	2 »	—
Chlorure d'or	—	1
Eau	900 »	450

On mélange ensuite :

Solution A	15 centimètres cubes
Eau	270 » »
Solution B	30 » »
Soude	0,3 grammes

L'action s'opère en quelques secondes. On fixe ensuite dans l'hyposulfite à 20 % ; c'est dans ce bain que l'épreuve prend sa tonalité finale. Quand on désire des tons roses, brun-pourpre et bleu indigo, on modifie un peu le bain. On prend :

Solution I	30
Solution II	30
Solution d'acide gallique à 1/150	4
Eau	300

Le virage, dans ce bain, dure de 5 minutes à 1 heure. On plonge les épreuves virées et fixées dans une solution de chlorure mercurique qui donne une tonalité rose, malheureusement peu solide à l'humidité. En remplaçant dans le bain de virage le chlorure d'or par le chlorure de platine, on a des tons bruns.

Virage des diapositives. — Les diapositives obtenues sur plaques au chlorure d'argent se virent bien, d'après M. G. Harris [3], dans une solution contenant :

Sulfate de soude	5
Chlorure d'or	1
Chlorure de platine	1
Eau	500

(1) *Chemische Industrie*, **1905**, 672, d'après *Photographisches Wochenblatt*, **1904**.
(2) *Chemische Industrie*, **1905**, 674.
(3) *Chemische Industrie*, **1905**, 674.

Virage des épreuves sur papier salé. — Pour ces papiers et le papier Luna, on prépare le bain suivant :

	I	II
Eau	1 250 grammes	250 grammes
Chloroplatinite de potassium	1 »	—
Chlorure de calcium	—	30 grammes

On mélange I et II et ajoute 50 grammes d'acide citrique. Pour l'emploi on étend de 2 à 3 fois le volume d'eau (1).

Virage des épreuves au gélatino-bromure. — Le virage au platine de ces épreuves s'obtient avec un bain dont (2) voici la composition :

Eau	28 grammes
Chlorure mercurique à 1 °/0	0,5 »
Chloroplatinate de potassium	0,13 »
Acide citrique	0,6 »

VI. — Orthochromatisme.

Plaques sensibles. — L'orthochromatisme, tel qu'on l'obtient habituellement en photographie, nécessite l'emploi d'une préparation sensible convenable et d'un écran coloré. La suppression de l'écran est un perfectionnement sensible vers lequel tendent les efforts des fabricants. L'idéal, évidemment, est de pouvoir opérer avec une plaque orthochromatique comme avec une plaque ordinaire, sans avoir à tenir compte de la différence de sensibilité possible avec les plaques employées couramment. Les plaques *Integrum* de M. Grieshaber sont fabriquées spécialement dans ce but ; elles ne nécessitent pas d'écran et fournissent des résultats bien supérieurs, même dans l'instantanéité, aux plaques ordinaires. Elles fournissent une valeur relative des couleurs tout en ayant le fouillé et la profondeur des glaces au gélatino bromure usuelles. De plus, le halo est supprimé et les nuages et les lointains sont conservés. Ces plaques demandent quelques précautions seulement. Comme elles sont sensibles à l'orangé, il faut un bon verre rouge et opérer le chargement et déchargement des châssis aussi loin que possible de la source lumineuse. Il est nécessaire d'effectuer le développement dans une cuvette recouverte d'un couvercle ou d'un carton. La venue de l'image est suivie par transparence, en opérant rapidement et n'examinant le cliché qu'après 5 minutes de développement. Pour obtenir de bons résultats, le mieux est de choisir un révélateur lent, hydroquinone ou pyrogallol, et d'introduire du bromure de potassium dans le bain, 10 gouttes d'une solution à 10 °/0 par 100 centimètres cubes de liquide. Le lavage fait disparaître la coloration de la couche.

Gomme bichromatée. — Certains colorants ajoutés aux émulsions à base de sels d'argent augmentent leur sensibilité pour certaines radiations ; il en est de même pour certaines mixtions bichromatées (3). La colle de poisson bichromatée et l'albumine bichromatée, additionnées d'érythrosines RE et BE de la Société des matières colorantes de Saint-Denis, ont leur sensibilité accrue pour une dose de 1 gramme de matière par litre de préparation. Un excès amène une diminution de sensibilité, tout comme dans le cas des émulsions aux sels d'argent. Cette dose de 1 gramme convient pour la colle de poisson bichromatée, elle peut être portée à 4 grammes dans l'albumine bichromatée.

Les éosines JE et VE donnent d'intéressants résultats du même ordre ; mais si, à la dose de 2 grammes d'éosine VE, la mixture à la colle de poisson donne des images très modelées avec le maximum de sensibilité, il n'en est plus de même avec l'albumine bichromatée. Une préparation de ce dernier genre, renfermant 4 grammes de cette éosine par litre a bien sa sensibilité accrue au maximum, mais la relation directe des valeurs est diminuée.

Ces essais ont été poursuivis avec d'autres colorants : violets de méthyle, acridine NO de Leonhardt, bleu carmin V de Meister Lucius, bleu diamine Casella, sans effet plus avantageux que les colorants précédents.

Isocol. — L'isocol est un sensibilisateur nouveau donnant de bons résultats. Pour sensibiliser les plaques à l'isocol on prépare une solution renfermant :

Isocol en solution concentrée	5
Ammoniaque de densité 0,96	0,5
Eau	100

Les plaques pour lesquelles ce traitement réussit parfaitement sont les plaques : Lomberg à 10-11° Scheiner et celles à 14-15° Scheiner, Lumière bleues, Agfa, Seed, etc. En particulier, on a de bons résultats avec les plaques ne voilant pas.

(1) *Chemische Industrie*, **1905**, 674. — (2) *Chemische Industrie*, **1905**, 674.
(3) *Bull. Soc. franç. phot.*, **1905**, 379.

On époussette les plaques et les immerge 3 minutes dans le bain contenu dans un récipient absolument propre. Pour 100 centimètres carrés, on emploie 50 centimètres cubes de bain sensibilisateur. On jette le bain après usage. Les plaques sont ensuite lavées avec soin à l'eau courante, pendant 3 minutes, ou changées cinq fois d'eau. On les sèche, après égouttage, dans l'obscurité complète. Quand on se sert d'une étuve, il ne faut pas laisser la température dépasser 25° ; la dessiccation ne doit pas durer plus de deux heures, sans cela on s'expose au voile. Le séchage à l'alcool donne de bons résultats, inférieurs légèrement à ceux que fournissent les plaques séchées à l'eau. La sensibilisation doit s'opérer sans éclairage aucun.

Ces plaques se gardent quelque temps, mais il est bon de ne préparer que ce que l'on peut user en quelques jours. On les développe bien avec tout révélateur qui ne voile pas, mais les *Farbenfabriken* d'Elberfeld qui fabriquent l'isocol recommandent de développer à l'édinol.

	A	B
Edinol	10	—
Sulfite de soude	100	—
Bromure de potassium	2	—
Carbonate de potasse	—	500
Eau	1000	1000

On forme le bain de développement avec 8 parties de la solution A et 2 parties de solution B. Quand il s'agit de clichés pour le procédé trichrome on ajoute deux fois le volume d'eau. On peut se servir aussi du révélateur concentré à l'édinol, et l'étendre à 30 volumes. A la fin du développement, on peut faire usage d'un éclairage rouge.

Pinacyanol et dicyanine. — Les *Farbwerke* de Hœchst ont préparé deux nouvelles matières colorantes qui possèdent la propriété de rendre le bromure d'argent sensible aux radiations jaunes, orangées et rouges.

Le pinacyanol est vert bleu, sa solution aqueuse est bleu violacé et sa solution aqueuse plus violacée que la précédente.

Voici le mode d'emploi indiqué par M. Monpillard (1).

On prépare : 1° une solution de réserve à 1/1000 dans l'alcool à 95° ; on la conserve dans l'obscurité ; 2° une solution N/10 d'ammoniac.

Le bain orthochromatisant est formé avec :

Ammoniaque N/10	6	centimètres cubes
Eau distillée	94	» »
Solution alcoolique au pinacyanol	0,5	» »

La plaque est plongée 3 minutes dans ce bain, égouttée et séchée sans laver.

Associé à l'homocol de Bayer, dans le même rapport que dans la formule ci-dessus, le pinacyanol fournit un bain orthochromatisant satisfaisant pour le panchromatisme.

La dicyanine est une poudre vert jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool. Ses solutions montrent une absorption principalement manifestée en λ 590 et λ 645. On l'emploie comme le pinacyanol.

Avec l'homocol, on peut réaliser des plaques panchromatiques presque complètes.

Le développement demande, pour les plaques traitées au pinacyanol et à la dicyanine, de grandes précautions d'éclairage.

Ecrans. — La *Gerawerke Aktien gesellschaft* de Hanau prépare, suivant les indications du prof. Miethe, des écrans colorés, dits *flexoids* (2).

Ces écrans sont destinés à l'éclairage du laboratoire, à l'orthochromatisme et à la sélection des couleurs par le procédé trichrome. On les trouve en jaune, pour le travail au collodion et la manipulation des papiers lents. Les écrans rouge clair sont bons pour l'éclairage du laboratoire.

Une teinte rouge a été combinée pour le traitement des plaques très sensibles et des plaques orthochromatiques. L'écran rouge foncé est employé avec les préparations très sensibles et les préparations panchromatiques. Ces écrans se font aussi en vert clair, vert foncé et brun. Pour l'emploi, on place les *flexoids* entre deux verres.

Pour l'orthochromatisme et le procédé trichrome, on a créé des *flexoids* spéciaux dont les qualités sont contrôlées.

M. Monpillard propose pour la confection des écrans de combiner ainsi les colorants.

Quand on se sert de deux colorants, au lieu de préparer une solution gélatineuse renfermant des poids donnés de chacune des matières, il prépare deux solutions, contenant chacune un des colorants, forme avec chacune un écran et les associe gélatine contre gélatine. Il évite ainsi les réactions réciproques des deux matières colorantes. (*A Suivre*).

(1) *Bull. Soc. franç. phot.*, **1906**, 138.
(2) *Bull. Soc. franç. phot.*, **1905**, 328.

LES POIDS ATOMIQUES DE TOUS LES ÉLÉMENTS CHIMIQUES SONT COMMENSURABLES ET LA MATIÈRE EST UNE

Par **M. G.-D. Hinrichs.**

Les lecteurs du *Moniteur Scientifique* auront lu la note de M. Ph.-A. Guye dans le numéro de mars, **1906**, p. 240. Il leur aura été facile de comprendre ma position et celle de M. Guye. Je ne crois donc pas qu'il soit nécessaire de ma part d'entrer dans plus de détails sur ce sujet.

Je regrette vivement que M. Guye paraisse n'avoir pas compris ce que j'ai publié ; mais comme je lui ai adressé à sa demande mes ouvrages de 1894 et 1901 sur les poids atomiques absolus, il y a cinq années déjà, il me paraît inutile d'insister.

Cependant il y a deux assertions à la fin de la note de M. Guye qui demandent une réponse.

En premier lieu, je n'ai point « d'hypothèses fondamentales qui me guident », mais j'examine les faits observés pour décider si l'assertion de Stas et de son école est vraie ou fausse ; tel travail tenu pour inattaquable a valu, j'en ai fait l'expérience, à ceux qui l'avaient critiqué, de la part de l'Ecole de Stas, les foudres de l'excommunication.

Quant à M. Guye lui-même, il se déclare dans sa conférence devant la *Société Chimique* de Paris, 10 juin 1905, partisan admirateur de Stas (1), et ses publications témoignent que son jugement en est profondément affecté.

En second lieu, il me paraît étrange que M. Guye n'ait fait aucune mention de mes travaux dans lesquels il déclare avoir « trouvé plusieurs observations importantes dont les chimistes ne paraissent pas avoir suffisamment tenu compte ». On se demandera peut-être si M. Guye n'a point suivi lui aussi le parti pris officiel d'omettre toute mention de mon nom parce que j'ai osé exposer les erreurs commises sur les poids atomiques par Stas et les chimistes célèbres de son école ?

Dans une note précédente (2) nous avons démontré que le poids atomique du bismuth est 208 exactement. Ici nous démontrerons que les poids atomiques de tous les éléments chimiques sont commensurables, précisément comme ils devraient l'être s'ils avaient été formés d'une seule matière primitive. Notre méthode de démonstration sera la même que celle que nous avons employée dans la Note précédente. Pour les détails numériques des analyses, il sera nécessaire de se reporter à nos traités (3) sur les poids atomiques publiés en 1894 et 1901. Les chimistes les plus notables du XIXe siècle ont exécuté ces analyses.

L'exposition de ces travaux se partage très naturellement en trois périodes représentées par les trois chimistes Berzélius, Dumas et Stas. Après l'exposition critique de ces travaux, nous présenterons nos conclusions finales.

L'école de Berzélius.

Les premières déterminations précises des poids atomiques sont dues à Berzélius ; elles remontent à 1810. Ses travaux de 1826 et 1830 sur l'oxyde de plomb sont admirables (4) ; on n'a pu faire mieux depuis. Les excès analytiques de ces déterminations se distribuent presqu'exactement d'après les règles de la probabilité, et l'écart sur la valeur moyenne n'est que 1,4 en unités de la cinquième décimale du rapport atomique, lequel est pour le plomb

$$Pb : PbO = 207 : 223 = 0{,}92825$$

Donc le poids atomique du plomb ne peut différer du nombre 207 de 0,01. Pour les détails assez intéressants de cette recherche il faut que le lecteur se reporte aux pages 74 et 91 de mes poids atomiques absolus de 1901.

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, **1905**, p. 2 et p. 40 : « Je suis au nombre de ses admirateurs, de ceux « en particulier qui gardent un souvenir vivant de l'accueil bienveillant du maître en son laboratoire de « Bruxelles », p. 2.

« Je ne puis me défendre d'un secret espoir que cette œuvre, et celle de Stas en particulier, ne nous apparaissent alors comme beaucoup plus précises encore qu'aujourd'hui », p. 40.

(2) *Moniteur Scientifique* de Quesneville, **1906**, p. 169-174.

(3) *The True Atomic Weights of the chemical elements*, Saint-Louis, **1894**, 8vo, XVI, 256, pp. 7, plates and many illustrations.

The Absolute Atomic Weights of the chemical elements, Saint-Louis, **1901**, 8vo, XVI, 304 pp. 3, plates, and portrait y Berzélius.

(4) Berzélius a ultérieurement fait entrer ses expériences admirables en compte avec d'autres d'un ordre bien inférieur et a pris *la moyenne* de toutes ces déterminations, procédé d'un usage courant encore aujourd'hui et dont nous avons montré l'erreur. Par exemple : *Abs. At. Wghts*, **1901**, p. 20-28.

L'école de Berzélius nous a donné aussi la détermination de Fe = 56 par Svanberg et Norlin, faite sous la direction du Maître et dans son laboratoire en 1844. Les excès analytiques de ces déterminations étaient positifs pour les réductions et négatifs pour les oxydations, indiquant la direction des erreurs constantes de ces deux opérations. Dans mon ouvrage sur les poids absolus (pp. 91-95) on trouvera les détails nécessaires et aussi la critique des déterminations modernes de l'école de Stas. Le rapport atomique dans ce cas est

$$Fe^2 : Fe^2O^3 = 112 : 160 = 0,70000$$

Nous pouvons aussi accepter les déterminations de 1848 du même chimiste Lars A. Svanberg qui, en chauffant du sublimé corrosif avec de la chaux vive, a obtenu pour le chlore 35,5, le rapport atomique étant

$$Hg : HgCl^2 = 200 : 271 = 0,73801$$

acceptant Hg = 200 d'après les déterminations d'Erdmann et Marchand données plus loin. La moyenne des écarts analytiques était 6 dans la cinquième décimale, équivalant à 0,012 en plus sur le poids atomique du chlore. Comme les déterminations modernes ont donné un écart en moins, on voit que l'erreur constante de ces méthodes est de signe contraire, renforçant la valeur exacte de 35,50. L'erreur possible est certainement au-dessous de 0,01. Voir *Abs. At. Wghts*, p. 97-101.

Des déterminations de l'école de Berzélius nous avons les valeurs suivantes :

Pb, 207,00 Fe, 56,00 Cl, 35,50

dont l'erreur possible est au-dessous de 0,01. Pour juger combien l'école de Stas abusa de ces travaux de l'école de Berzélius, et par quelle sorte d'expériences elle a voulu les remplacer, il suffira de se reporter à mon ouvrage sur les poids atomiques absolus, pp. 85-91, pp. 94-95 et pp. 99-101.

Berzélius a doté la chimie des symboles et des formules universelles ; il a aussi le premier déterminé le poids atomique de tous les éléments connus de son temps. De plus, il adopta comme unité l'oxygène auquel on a dû revenir dans ces dernières années ; il posa cette unité 100. Pour des raisons bien connues on l'a prise égale à 16 à présent.

Déjà en 1827 il donna (dans son *Aarsberättelse*, pp. 72-77) une table des poids atomiques assez complète, comprenant 50 éléments, dont nous reproduisons ici les valeurs pour les 18 éléments les plus importants dans notre étude. Les éléments pour lesquels Berzélius donna, en 1827, la valeur vraie en dedans de 0,2 (pour O = 16) sont imprimés en italique.

Poids atomiques de Berzélius, 1827				Valeurs vraies
Oxygène	O	100,00	16,00	16
Nitrogène	N	88,52	14,16	14
Carbone	C	76,44	12,23	12
Hydrogène	H	6,24	0,998	1
Soufre	S	201,17	32,19	32
Chlore	Cl	221,33	35,41	35,5
Iode	Io	768,78	123,00	127
Arsenic	As	470,04	75,21	75
Antimoine	Sb	806,45	129,03	120
Bismuth	Bi	1330,37	212,86	208
Plomb	Pb	1294.50	207,12	207
Mercure	Hg	1265,82	202,53	200
Argent	Ag	675,80	108,13	108
Fer	Fe	339,21	55,17	56
Calcium	Ca	256,02	40,96	40
Magnésium	Mg	158,35	25,34	24
Natrium	Na	145,45	145,45	23
Kalium	K	244,96	244,96	39

Il est bien connu que Berzélius s'est prononcé plusieurs fois contre l'hypothèse de Prout, et on a fait beaucoup de bruit de ces idées. Comme ses dix valeurs (les meilleures) étaient encore affectées d'erreurs de 0,2, la question ne pouvait pas encore être posée ni en 1827, ni en 1840. Mais sa lettre à Marignac de 1844, imprimée dans les *Œuvres de Marignac* (T. I, p. 9) montre très bien qu'il avait compris toute l'importance de cette question et qu'il était convaincu de la réalité de relations de cette nature :

« Il est évident, en comparant *les poids atomiques approximés que nous avons, qu'il s'y* « *trouve des rapports multiples*, mais il ne s'ensuit point que *tous* doivent être multiples (de « l'hydrogène). Les propriétés chimiques partagent les métaux en plusieurs groupes, il est pos- « sible que si des rapports multiples existent réellement, chaque groupe peut avoir un nombre « fondamental particulier sans même que ce nombre se retrouve dans un poids atomique quel-

« conque, car il n'est pas nécessaire que notre planète renferme des échantillons de toutes les « substances simples dont l'univers est créé. »

L'école de Dumas.

D'après Berzélius, le rapport O : H est 16 : 1 exactement ; car sa valeur numérique pour l'hydrogène est 0,998. Mais pour le carbone et l'azote, l'écart des nombres entiers est de 0,16 et 0,23, soit de 0,2 pour le poids atomique. Comme ces éléments prédominent dans les composés organiques, on sentait l'importance d'un examen critique de ces valeurs. C'est Dumas qui trouve que les analyses des composés organiques riches en carbone, comme la naphtalène, donnent par l'analyse élémentaire plus que 100 % pour le total, indiquant que le poids atomique du carbone usité dans la réduction devait être trop grand.

Dans cette tâche Dumas, par ses travaux de 1840 et de 1842 sur la composition exacte de l'acide carbonique et de l'eau, est devenu un des fondateurs de la chimie scientifique. Ses recherches sont de la plus haute importance pour la science chimique et resteront à jamais une des gloires de la chimie française. « Ces deux recherches de Dumas sur la combustion du diamant et sur la « synthèse de l'eau sont la pierre fondamentale (the corner stone) du système des poids atomi- « ques exacts [1]. » Les critiques, même poussées à l'excès, que lui ont prodiguées les chimistes abusés par les fausses prétentions de Stas seront bientôt reconnus inexactes comme nous les avons présentées dans nos ouvrages sur les poids atomiques [2].

C'est sur ces déterminations de Dumas que nous avons fondé l'*étalon de matière*, le diamant, C = 12. exactement pour l'expression précise de tous les poids atomiques [3].

Le rapport atomique dans ce cas est

$$CO^2 : C = 44 : 12 = 3{,}66667$$

et les excès analytiques (ici dans la quatrième décimale) sont si minimes que le poids atomique ne peut s'écarter de 0,001 du nombre 12, prenant O = 16 exactement, *Abs. At. Wghts*, **1901**, p. 101.

Comme nous posons C = 12 (étalon diamant) nous obtenons O = 16 exactement. Cette différence d'expression est très essentielle, parce qu'aucun gaz ne peut servir comme étalon de matière pour les poids atomiques absolus. C'est Dumas qui nous a fourni la possibilité d'un tel étalon.

Les travaux de Dumas sur la synthèse de l'eau ont été critiqués plus vivement encore par l'école de Stas que ceux sur la synthèse de l'acide carbonique ; mais, finalement, il reste admis que le poids atomique de l'hydrogène ne diffère de l'unité autant que 0,01 ; c'est assez pour le but actuel que nous poursuivons. Quant à notre opinion sur la valeur réelle de ces travaux de l'école de Stas, il faut se reporter pp. 243 à 257 de nos *Absolute At. Wghts*, **1901**.

Les recherches fondamentales de Dumas sur le poids atomique du carbone (1840) et de l'hydrogène (1842) furent confirmées par les analyses de O. L. Erdmann et R. F. Marchand, peu de temps après les publications de Dumas. Sur ces recherches et sur celles des chimistes plus récents, il faut consulter les pages citées de mes deux ouvrages spéciaux sur les poids atomiques de 1894 et 1901.

Ces deux chimistes allemands ont aussi confirmé les déterminations de Dumas sur la décomposition du spath d'Islande desquels résulta pour le poids atomique du calcium le nombre 40 exactement. La moyenne des déterminations d'Erdmann et Marchand est 40,004 avec le carbonate artificiel et 39,998 avec le spath d'Islande, soit 40,001 en moyenne générale [4].

Le rapport atomique pour cette opération est

$$CaO : CaCO^3 = 56 : 100 = 0{,}56000$$

L'excès analytique moyen était 4 par excès et 2 par défaut pour les deux formes de carbonate de chaux employées ; soit 1 par excès pour la moyenne générale, correspondant à 0,001 en plus pour le poids atomique du calcium.

Erdmann et Marchand ont aussi soumis l'oxyde de mercure à la distillation dans un courant d'acide carbonique, opérant sur un poids d'oxyde de 45 à 120 grammes. Le rapport atomique de cette opération est

$$Hg : HgO = 200 : 216 = 0{,}92593$$

et l'excès analytique de la première opération ne s'en écartait que d'une seule unité dans la cinquième décimale.

(1) Hinrichs. — *True Atomic Wghts*, **1894**, p. 22.
(2) *True Atomic Weights*, **1894**, pp. 19-24 ; 44-45 ; 50-51 ; 174-185. *Absolute At. Wghts*, **1901** ; pp. 39-44 ; 101-105 ; 110-111, et ailleurs.
(3) *Comptes Rendus*, t. CXVII, p. 1075-1078 ; **1893**, *True At. Wghts*, **1894**, p. 174-175.
(4) *Absolute At. Wghts*, **1901**, pp. 106-107. *True At. Wghts*, **1894**, pp. 183-185.

Distillant le cinabre pur avec du cuivre

$$Hg : HgS = 200 : 232 = 0,86207$$

on obtient pour S la valeur 31,983, soit 0,017 en moins sur 32 (1). Cette valeur 32 est confirmée par les déterminations (2) de Cooke (1877).

L'analyste éminent de Berlin, E.-R. Schneider, a fourni des déterminations admirables sur le poids atomique du bismuth (1851) et de l'antimoine (1856); les premières ont été confirmées par lui-même (1894) et récemment (1904) dans le laboratoire de Gutbier à Erlangen. Nous avons exposé les faits dans la Note précédente où nous avons démontré que Bi = 208 exactement. La figure ci-jointe montre nettement ce résultat.

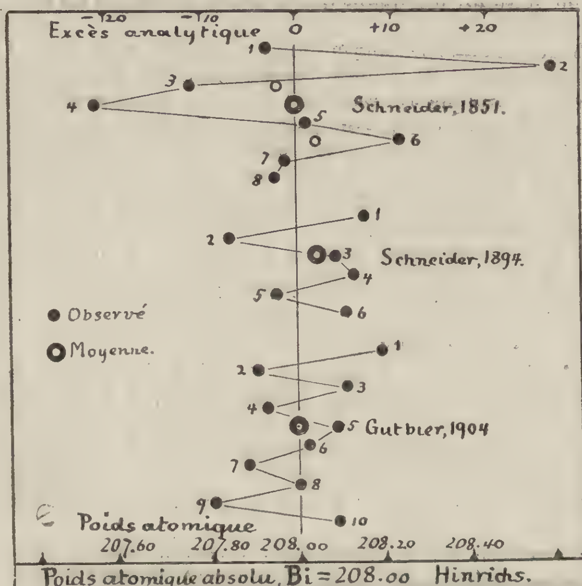


Fig. 1

L'école de Stas a toujours faussé le poids atomique de l'argent par l'usage des méthodes erronées, comme nous le démontrons présentement; mais Maumené et Marignac ont déterminé cette valeur (1846) par des méthodes directes (3). Pour l'acétate le plus pur (déterminations 2 et 3) Maumené obtient Ag = 107,998, soit 0,002 au-dessous de 108.

Marignac trouva 0,043 au-dessous de 108 et après une nouvelle recristallisation 0,024 seulement au-dessous. La vraie valeur est donc 108. Dans sa critique de la première publication de Stas en 1860, Marignac dit (*Œuvres*, t. I, p. 698) : « Je voudrais par exemple « que ce savant (Stas) reprit, avec le « soin et la perspicacité qu'il apporte à « ses travaux, les analyses de sels d'ar- « gent à acides organiques qui m'a- « vaient donné pour le poids atomique « de ce métal le nombre (4) 107,968 ».

Nous devons à Marignac, le plus illustre des chimistes de l'école de Dumas, les poids atomiques suivants :

1843. *Brome*, 80 ; moyenne des excès analytiques : 3 par excès, soit 1/33 de 0,01 ou 0,003 au-dessus de 80 (5).

1842, *Iode*, 127 ; moyenne des excès analytiques : 5 par défaut, soit 5/92 de 0,01 ou 0,005 au-dessous de 127 (6).

1843, *Azote ou Nitrogène*, 14 (*Œuvres*, I, p. 93-95). Marignac adopte 175 pour O = 100, c'est 14 exactement pour O = 16. Cette valeur est confirmée par toutes les déterminations récentes du poids d'un litre d'oxygène et de nitrogène. Par exemple, Leduc (7) a trouvé 1,4293 gr. pour l'oxygène et 1,2507 gr. pour le nitrogène. Mais 1/16 du premier est 0,089331 et 1/14 du second est 0,089335 ; donc les poids atomiques de l'oxygène et de l'azote sont exactement dans le rapport de 16 à 14, dans la limite minima des erreurs des déterminations expérimentales les plus précises (8).

Marignac a déclaré en 1860 et en 1861, après l'étude des publications de Stas des mêmes années, que les déterminations de Stas ne démontrent point les conclusions que Stas en a tirées (9).

Au milieu du XIXe *siècle* on connaissait donc les poids atomiques suivants :

Ecole de Berzélius	Pb	207	Fe	56	Cl	35,5
Ecole de Dumas	C	12	H	1	Ca	40
»	Hg	200	S	32	Bi	208
»	Ag	108	Br	80	Io	127
»	Az	14	tous pour		O	16

(1) Pour les déterminations individuelles, voir *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 97.
(2) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 265.
(3) *True At. Wghts*, **1894**, p. 195-197. *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 221-225.
(4) C'est *la moyenne* des valeurs citées par nous, 0.032 au-dessous de 108.
(5) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 238.
(6) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 258.
(7) *Comptes Rendus*, t. CXXIII, p. 807 ; **1896**.
(8) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 166, *Introduction to general Chemistry*, **1897**, p. 378.
(9) *Œuvres de Marignac*, t. I, p. 693-701, tiré des *Archives*, t. IX, p. 97-107 ; **1860**.
Œuvres de Marignac, t. II, p. 281-285, des *Archives*, t. XXI, p. 371-376 ; **1865**.

Voilà 14 éléments chimiques, comprenant les éléments les plus importants et les mieux connus. Pour tous ces éléments, le poids atomique était connu avec une précision de 0,01 et en quelques cas de 0,001.

Adoptons la limite de précision de 0,01, ce qui veut dire que la vraie valeur de ces poids atomiques ne peut s'écarter des nombres donnés autant que d'une seule unité dans la deuxième décimale.

Qu'est-ce que cela signifie ? Voyons un peu.

Il y a *cent valeurs* possibles en centièmes entre 107,50 et 108,50 ; mais le poids atomique de l'argent tombe sur 108,00 exactement, dans tout cet intervalle de 107,50 à 108,50 où il n'y a point d'autre élément. Des cent valeurs (centièmes) qui sont *a priori* également possibles, le poids atomique de l'argent tombe sur la seule valeur 108,00 précisément. La probabilité de cette valeur n'est évidemment qu'un dans cent ; mais c'est bien cette valeur toute spéciale, laquelle a été choisie par la Nature.

De même pour chacun des 14 éléments considérés séparément. Donc, pour *deux éléments*, pris simultanément, la probabilité que le poids de tous les deux tombe sur les deux nombres entiers est un dans cent fois cent, ou un dans 100^2 ou 1 dans 10 000. De même pour *trois éléments* la probabilité sera 1 dans 100^3 ou un dans un million. Pour *dix éléments* il sera 1 dans 100^{10}, et pour tous les 14 éléments la probabilité sera

1 dans 100^{14} ou un dans dix mille quatrillions, c'est-à-dire

1 dans 10 000 000 000 000 000 000 000 000 000

Mais une telle probabilité dénote l'impossible.

Le résultat actuellement observé doit donc être dû à une cause spéciale naturelle. La seule cause naturelle imaginable est *la formation de tous ces éléments à l'aide d'une matière primitive* ; car seulement dans ce cas les atomes des éléments contiendront un nombre entier de particules égales et leurs poids seraient exprimés en *nombres entiers, prenant le poids atomique de la matière primitive comme unité.*

La réalité de l'impossibilité qu'il n'y ait point de relations entre les poids atomiques des éléments a donc *démontré la réalité de l'unité de la matière* ; c'est-à-dire que *les éléments chimiques ont été formés d'une seule matière primitive, le pantogène.*

C'est précisément cette conclusion que je présentais à mon maître de chimie, le professeur *Johann Georg Forchhammer* à Copenhague il y a un demi-siècle (1). En 1856 et 1857, j'exposais quelques *déductions des propriétés physiques, chimiques et crystallographiques des éléments en fonction du poids et de la forme de leurs atomes composés,* à plusieurs savants : Forchhammer à Copenhague, Haidinger à Vienne, A. Krönig, pour la société physique, à Berlin, et d'autres. En 1867, je publiais mon *programme de la mécanique des atomes.*

Mais la publication de ma *Mécanique des Atomes* passait presque inaperçue, parce que Stas prétendait avoir démontré que les poids atomiques des éléments ne sont point commensurables et que, par conséquent, l'unité de la matière n'est pas même une hypothèse possible (2).

En même temps, la *loi périodique des éléments chimiques* était adoptée presque partout ; elle n'est qu'une généralisation hâtive d'une partie de mon ouvrage de 1867 étudié et condamné (3) par Lothar Meyer deux années avant la publication de sa fameuse loi périodique (4).

Un abrégé de mes travaux sur cette matière se trouve dans mon ouvrage (5) de 1904.

L'école de Stas.

Stas a décrit ses travaux de purification avec une grande abondance de description. Il entrait dans tous les détails de ses déterminations chimiques, physiques et mathématiques, c'est-à-dire, des opérations chimiques, des pesées dans l'air et dans le vide, et des calculs (6) de la probabilité de sa valeur du poids atomique de l'azote. L'absurdité de cette valeur ayant enfin été admise, elle a marqué l'arrivée de la débâcle de tout le système qui a dominé la science chimique pendant un demi-siècle (7).

---

(1) En février **1855** ; voir *True Atomic Weights*, **1894**, p. 54 ; *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 84. *Programme der Atomechanik*, **1867**, p. 2.

(2) *Œuvres de Stas*, t. I, p. 815 ; **1894**, des *Mém. de l'Académie de Belgique*, t. XLII, **1876-1881**.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, Göttingen, **1868**, p. 446-447.

(4) *True Atomic Weights*, **1894**, pp. 239-255.

(5) *The proximate constituents of the chemical elements mechanically determined from their physical and chemical properties*, Saint-Louis, **1904**, 8 vol. XVI, 88 pp. and 32 plates.

(6) *Œuvres de Stas*, t. I, p. 731. Traduction Aronstein, p. 322-323.

(7) *Moniteur scientifique*, **1906**, p. 16. « Cette valeur » était 14,041 en 1860, 14,044 en 1865 et 14,055 en 1882 ; c'est-à-dire, « elle était trois » différent d'un dixième pour cent. C'est l'expression initiale de la précision tant admirée de Stas.

L'historien futur de la chimie ne comprendra pas comment les hommes de science d'un demi-siècle passé ont pu succomber à cette illusion. Presque toutes les méthodes de Stas avaient été appliquées par Marignac auparavant, et ce travailleur habile et consciencieux avait obtenu essentiellement les mêmes valeurs que celles que Stas publiait avec tant d'éclat (1). Réellement, il n'y avait rien de nouveau ou d'important outre l'éclat, la forme prétentieuse, le volume écrasant et les conclusions erronées.

Quant à la pureté des réactifs, la pesée et les réductions au vide, c'était déjà une pratique dont on abusait trop. Quant à la masse énorme employée dans quelques-unes de ses déterminations, nous savons que Erdmann et Marchand ont opéré sur 120 grammes d'oxyde de mercure en 1844 et que Dumas avait montré à l'Académie des sciences de Paris sa bouteille d'eau synthétique en 1841. Mais, en revanche, Stas a commis des erreurs extraordinaires dans sa méthode de réduction au vide. Par exemple, dans le numéro 6 des célèbres synthèses du nitrate d'argent, il commet une erreur de 150 milligrammes dans la direction nécessaire pour l'alignement de ses résultats et cette erreur exigerait une température de 200° au-dessous de zéro ou une différence de niveau de son laboratoire de 4 kilomètres (2). Aucun de ses calculateurs n'a pu voir cette erreur colossale ; tous (3) ont été hypnotisés par l'éclat d'une exactitude illusoire.

Quant au fameux « Cycle de Stas », récemment rajeuni par M. Ph. A. Guye d'une manière très inopportune pour l'école de Stas, c'est tout simplement la folle chimie-mathématique que A. Strecker (4) avait introduite en 1846 pour le calcul des poids atomiques. Il employait cette méthode pour déduire le poids atomique du carbone et de l'argent des analyses de Liebig et Redtenbacher de 1841. Le résultat obtenu était tellement faux que je crois qu'aucun chimiste ne l'a accepté ; de plus, cette folie était promptement relevée par Marignac (5) d'une manière claire et positive. Cependant cette méthode de Strecker fut acceptée par les chimistes dès qu'elle fut présentée et employée de nouveau par Stas.

L'application du calcul des probabilités, faisant partie essentielle du procédé Strecker suivant la méthode des moindres carrés, a été poussée au plus loin par les calculateurs de l'école de Stas, par Ostwald, Thomsen, Van der Plaat, et notamment par Clarke auquel Ostwald lui-même a reproché de l'avoir poussé « au delà de toute raison (6). Dans tous ces cas on a oublié que les opérations chimiques ont chacune leur limite de précision, « leur erreur constante », indépendante de toute loi de probabilité mathématique. De plus, on a totalement méconnu le caractère des moyennes dans la chimie; voir : *Absolute At. Wghts*, **1901**, pp. 3-38 et 67-74. *True At. Wghts*, **1894**, pp. 40-64.

Nonobstant tous ces faits, la plupart des chimistes de cette époque acceptèrent les résultats présentés par Stas avec un enthousiasme d'autant plus grand qu'ils avaient moins de connaissances spéciales sur les poids atomiques, et les Académies des sciences se hâtaient d'inscrire le nom de Stas sur leurs rôles d'honneur (7). Cet endossement spontané du système de Stas a agi comme un obstacle presqu'insurmontable aux progrès de la science dans ce domaine, La débâcle enfin survenue donnera à penser aux vrais amis de ces institutions, fondées pour aider l'avancement des sciences au lieu de servir à la diffusion de l'erreur.

Presque seule, la chimie française a l'honneur d'avoir maintenu une attitude réservée, excepté dans les derniers temps, quand Dumas, et plus tard Marignac, Schützenberger et Friedel avaient fini leur œuvre. Les deux derniers ont bien voulu m'assister dans la lutte contre les erreurs fondamentales du Système de Stas, commencé par ma *Note critique sur la dissociation du chlorate de potasse*, en décembre 1892, devant l'Académie des sciences de Paris (8). Schützenberger surtout s'est prononcé publiquement et à divers reprises sur cette question (9). Un des

(1) Marignac lui-même fait voir que toutes les finesses de Stas ont donné à très peu près les mêmes valeurs déjà obtenues par Marignac d'une manière assez simple. *Œuvres de Marignac*, t. I, p. 697 : « et « cependant on voit combien peu ils en diffèrent ».
Voir aussi mes *True At. Wghts*, **1894**, pp. 88, 103, 106, 112, 113, 115, 117.

(2) *True At. Wghts*, **1894**, p. 83. *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 175-181.

(3) J. Sébelien et J. Thomsen à Copenhague, W. Ostwald à Leipzig, F. W. Clarke à Washington, Lothar Meyer et Karl Seubert à Tübingen, J. D. Van der Plaats à Utrecht, et d'autres, *True At. Wghts*, **1894**, p. 40-64.

(4) Sébelien. — *Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte*, Braunschweig, **1884**, pp. 73-76.

(5) *Bibl Univ. Archives*, III, p. 269-271 ; **1846**. *Œuvres de Marignac*, t. I, p. 188-190.

(6) Hat keinen sinn. — *Zeitschrift f. physical Chemie*, Bd. 23, p. 187 ; **1897**.

(7) *True At. Wghts*, **1894**, pp. 35-39. Dernièrement il a suffi de se déclarer en faveur des valeurs de Stas pour être admis à l'honneur de correspondant à deux Académies des sciences ; le chimiste m'a avoué par lettre qu'il ne comprend point la question des poids atomiques.

(8) *Comptes Rendus*: t. CXV, p. 1074, **1892** ; t. CXVI, p. 131, 695, 753 ; t. CXVII, p. 663, 1075, **1893** ; t. CXVIII, p. 528, **1894** ; t. CXXX, p. 1712 ; t. CXXXI, p. 34, **1900** ; t. CXL, p. 1590 ; t. CXLI, p. 539, **1905**.

(9) *Actualités chimiques*, de Friedel, p. 2-3 et p. 4-17 **1896**. *Chimie générale* (posthume), p. 143-152, **1898**. *Revue de physique et de chimie*, t. I.

membres de la présente section de chimie de l'Académie des sciences de Paris m'assura, il y a quelques années « qu'à peu près *nous tous* avions la conviction que les poids atomiques de Stas étaient évidemment faussés des erreurs systématiques indiquées par vous ».

Il est impossible d'obtenir des résultats de valeur permanente dans une science pendant une période dominée par une doctrine contraire aux vérités fondamentales de la nature. Au fait, on n'a produit pendant toute la domination du Système de Stas aucune valeur vraie d'un seul poids atomique. On a fait une multitude de déterminations de poids atomiques pendant ce demi-siècle, mais toutes ces déterminations ont donné des résultats faux, parce qu'on s'est appuyé sur les fausses valeurs de Stas dans la réduction des analyses. Dans une Note présentée le 27 mars 1893 j'ai montré [1] comment on peut se rendre indépendant de ces fausses données de Stas, et prévenir les accumulations d'erreurs ; mes deux Notes de 1900 témoignent [2] que l'on a persisté à produire de faux poids atomiques dans certains laboratoires de Paris.

De plus, pendant le dernier quart de siècle de l'ère de Stas, plusieurs chimistes ont voulu redresser les poids atomiques, notamment dans quelques laboratoires de l'Amérique, où l'on a poussé dans cette direction les étudiants. Dans tel travail on trouve toujours des valeurs quelque peu différentes et l'on se flatte même d'avoir surpassé et Berzélius et Dumas. L'on se targue des balances [3] de précision que l'on possède et l'on insiste sur la valeur exacte des poids dont on fait usage ; l'on déclare que le laboratoire de Berzélius [4] n'était rien en comparaison de ceux des écoles secondaires de Kansas.

D'après mes recherches étendues, le centième du milligramme est aujourd'hui la limite des meilleures pesées dans les déterminations des poids atomiques ; je veux dire que la colonne des centièmes du milligramme doit être *retenue* comme *significative* (sans être exacte) dans les meilleures déterminations. C'est *la cinquième décimale du gramme*, correspondant à la troisième décimale du *grain* Anglais.

Mais que dire de la neuvième décimale du grain, c'est-à-dire, la onzième décimale du gramme ? C'est bien le cent millionième du milligramme ! Que dire des Transactions d'une Société savante de grande renommée où les poids sont donnés en caractères imprimées avec une précision telle ?

Quand l'école de Stas publie de telles *données d'observation*, n'a-t-on pas droit de protester contre cet abus de l'expérience, base de la science moderne ? Assurément, aucun de ces nombres n'est fourni par l'observation et n'est point déterminé par les faits, mais ils sont tout simplement tirés de l'imaginatien. De tels enregistrements de pesées rentrent « dans la spéculation « pure qui n'a et ne peut avoir rien de commun avec les procédés, les exigences et les principes « des sciences exactes ». L'école de Stas me permettra encore une fois cette citation [5] d'une fameuse déclaration de Stas lui-même.

Quels sont les chimistes éminents de l'école de Stas qui ont publié de telles pesées ? Voir mes *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 127-132 et p. 142.

Après cette introduction il suffira de donner les résultats obtenus par les chimistes, après l'élimination des décimales imaginaires, et d'en déduire la vraie valeur du poids atomique d'après notre méthode directe. Pour les détails il faut renvoyer à mes ouvrages sur les poids atomiques de 1894 et 1901.

Le thallium, 204 exactement.

Les travaux de laboratoire ont été faits par M. William Crookes [6]. Après l'élimination des décimales imaginaires, je trouve que les déterminations réelles s'accordent admirablement avec notre rapport atomique.

$$TlAzO^3 : Tl = 266 : 204 = 1,30392$$

Prenant toutes les 10 déterminations : la moyenne des excès analytiques est 0,8 par défaut dans la cinquième décimale ; omettant la première détermination (laquelle montre le plus grand écart, quoique 4 seulement) la moyenne est 0,4 par défaut, c'est-à-dire, le rapport analytique

(1) *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 695, **1893**.

(2) *Comptes Rendus*, t. CXXX, p. 1712 ; t. CXXXI, p. 34 ; **1900**.

(3) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 40-45, où les balances de Berzélius et Dumas ont été comparées aux balances modernes.

(4) « Berzélius, one of the greatest chemists, pursued his *simple researches (sic) in a laboratory « established in a Kitchen* and with *appliances* which a third grade high school would now reject as « totally unfit. » H. W. Wiley, Chief of Bureau of Chemistry, Department of Agriculture, Washington, *Science*, vol. XVI, p. 812, **1902**.

Berzélius dans la dite « cuisine » a déterminé le poids atomique du plomb ; cette recherche « simple » que l'école de Stras n'a jamais comprise.

Il paraît que le vrai chimiste dans une cuisine est de plus de valeur pour la science chimique qu'une multitude de cuisiniers dans les plus magnifiques laboratoires de chimie.

(5) *Nouvelles recherches*, **1865** ; *Œuvres de Stas*, t. I, p. 443.

(6) *Transactions philosophiques*, **1873**, pp. 277-330. *Abs. At. Wghts*, pp. 120-140.

exprimé en cinq décimales, 1,30392, identique avec le rapport atomique. Donc le poids atomique est 204 exactement, d'après le travail de laboratoire de M. Crookes.

On sait que M. Crookes est un des chimistes les plus notables de l'école de Stas. Il a déclaré que le poids atomique qu'il a trouvé pour le thallium, confirme la doctrine de Stas ; il déclare et publie (*l. c.*) avoir trouvé 204,139 pour O = 16. D'après la réduction d'Ostwald (1) c'est 204,146 « exact dans la deuxième décimale ».

Dans la réduction de ses déterminations de laboratoire, M. Crookes a fait usage de la fausse valeur 14,04 de Stas pour le poids atomique de l'azote ; donc il a nécessairement dû fausser le poids atomique du thallium. C'est de cette manière que la Nature se venge de ceux qui décrètent de fausses doctrines ; ils perdent les fruits de leurs travaux.

On trouvera aisément que l'incrément du poids atomique du thallium est égale à 3 1/3 fois l'incrément du poids atomique de l'azote. Le travail de laboratoire de M. Crookes, nous ayant démontré l'identité du rapport analytique avec notre rapport atomique, cette relation s'obtient directement de l'équation donnée par nous, *supra*.

Voici les valeurs numériques d'un tel calcul simple :

Les valeurs	Az = 14,00	14,04	14,044	14,055
donnent	Tl = 204,00	204,13	204,15	204,18

M. Crookes ayant *choisi* la fausse valeur 14,04 de son maître préféré Stas, a nécessairement par là faussé son bon travail de laboratoire et obtenu la valeur 204,13. S'il avait *choisi* l'autre fausse valeur 14,055 de Stas, il aurait faussé son bon travail de laboratoire en obtenant 204,18. S'il avait choisi la troisième valeur de Stas, 14,044, fausse comme toutes les autres, il aurait faussé son bon travail de laboratoire en obtenant 204,15. S'il avait pris notre vraie valeur 14,00 de l'azote, il aurait trouvé le vrai poids atomique 204,00 du thallium.

La phrase finale (*l. c.*, p. 330) du mémoire de M. Crookes mériterait d'être citée ; passons dessus pour cette fois. Mais il faut bien reproduire la déclaration suivante de la page 329 :

« Le professeur Stas a montré que l'hypothèse de Prout... est sans corroboration avec le ré- « sultat expérimental. Cette opinion de l'hypothèse est confirmée par cette recherche ; car le « nombre (2) 204,13 ne peut, dans la limite trouvée des erreurs probables, aucunement être « adapté à suivre l'hypothèse ».

Comme ce langage est un peu obscur pour mon entendement, je ne l'ai peut-être pas bien compris. Donc je soumets les mots de l'auteur lui-même (3).

L'erreur probable de la moyenne du poids atomique impliqué par M. Crookes est 0,0024 d'après mes calculs. M. Crookes n'a point calculé cette valeur, mais il a rempli trois pages in-4° (pp. 327, 328, 329) de calculs un peu mystiques. J'ai tiré la valeur ici donnée (0,0024) de la formule connue.

Mais voilà son résultat; 204,13 est donc en erreur de 0,13, quoique l'erreur probable soit déclarée être 0,0024 seulement, soit 0,002 ! Tel est le système de Stas ; des calculs formidables, que l'on sait que les chimistes ne peuvent comprendre (et précisément ici M. Crookes est bel et bien chimiste) sont publiés comme donnant une erreur probable minime — ici 0,002. Donc la valeur donnée pour le poids atomique devrait être « exacte dans la deuxième décimale », au dire d'Ostwald (ici 204,13) ; car l'erreur probable n'est que 2 unités dans la troisième décimale.

C'est vrai, M. Crookes ne savait pas que toute cette chose est une fraude grossière et que lui-même a été trompé le premier ; mais ses lecteurs, les collègues de la Société Royale de Londres, et tous les autres chimistes de moindre importance, acceptent ces valeurs de bonne foi parce qu'ils croient que la haute autorité de M. Crookes ne voudrait publier rien sans qu'il n'eût compris lui-même et persuadé que ce qu'il annonce est bien la vérité.

Finalement, quelle est la valeur de la déclaration formelle de M. Crookes que son *travail chimique* a démontré l'erreur de l'hypothèse de Prout et la vérité du dictum de Stas ? Absolument nulle. Car, M. Crookes, en adoptant la valeur 14,04 de Stas pour l'azote, a par cela même adopté le dictum de Stas, et par là faussé son travail de laboratoire, comme nous l'avons montré.

C'est de cette manière que les chimistes et le public scientifique ont été dupés pendant tout le demi-siècle que l'école de Stas a dominé le monde scientifique.

---

(1) *Physikal. Chemie*, Bd. I, p. 113, **1891**.

(2) Il donne 203,642 pour H = 1, ce qui est la même valeur donnée par nous pour O = 16.

(3) « Professor Stas has shown the hypothesis of Prout... to be without corroboration of experimen- « tal result. This view of the hypothesis is further born out in the present investigation, for the « number 203,642 cannot, within the limit. of what has been shown to be the probable error, by any « liberty be made to follow the hypothesis ».

Le bore 11 *et le sodium* 23 *exactement.*

Les recherches chimiques de *Ramsay et Aston* (1) sont un peu semblables à celles de M. Crookes. Premièrement, il faut expurger les décimales imaginaires des pesés et des calculs. En deuxième lieu, il ne faut pas fausser le bon travail de laboratoire par l'usage des fausses valeurs de Stas dans les calculs de réduction.

Appliquant ces règles, j'ai obtenu (2) les valeurs citées. Les déviations sont en dedans de 0,01 pour le poids atomique.

Dans cette recherche, j'ai éclairci par un exemple la méthode de la variation des constantes pour trouver la précision des valeurs des poids atomiques quand il y a plusieurs éléments dans une seule équation chimique (*L. c.*, p. 144-147).

L'arsenic 75 *exactement.*

Dans le laboratoire de M. Edgar Smith, et sous sa direction, M. J. G. Hibbs a déterminé, en 1896, le poids atomique de l'arsenic. Il déclare avoir trouvé la valeur 74,9158 avec une erreur probable de 0,00222. Si cette erreur probable vaut quelque chose, le poids atomique doit être exprimé par 74,916, et l'erreur devrait être écrite 0,002 simplement.

L'école de Stas prodigue les décimales ; en revanche, ces décimales ne valent rien.

J'ai trouvé (3) la réaction employée très bonne et le travail de laboratoire bien fait. Mais les réductions au vide sont de signe variable ; pour cette raison j'ai proposé de réduire le rapport atomique à l'air (4). Déjà Berzélius avait horreur (5) de ces finesses, et j'ai trouvé que le nouveau laboratoire chimique de l'Université de la Pensylvanie à Philadelphie a subi des mouvements très considérables dans la verticale. De plus, ces grandes oscillations paraissent avoir singulièrement réduit les oscillations des déterminations. Les déterminations directes montrent une oscillation extrême de 60 ; leur réduction au vide diverge seulement de 37 dans la cinquième décimale.

Cette diminution de presque 40 % réduit la divergence des observations individuelles de la manière la plus heureuse (6). — Mais pourquoi en vouloir au disciple d'imiter le maître (7) de l'école, Stas lui-même ? Le mouvement du sol a été extrêmement étendu dans les déterminations n°s 1 et 5, et en directions opposées ; la courbe réduite s'est aplanie de la manière la plus étonnante. Comme on a l'habitude d'ignorer les pesées dans l'air et de copier seulement les valeurs réduites au vide, la réputation d'exactitude s'accroît par ce moyen de la manière la plus heureuse.

Vraiment, Berzélius a caractérisé cette finesse avec précision et justice (8) : « Conducteurs « aveugles, vous coulez le moucheron et vous engloutissez le chameau. »

Comme d'habitude, le chimiste de l'école de Stas a faussé son travail de laboratoire par l'usage des fausses valeurs de Stas dans les réductions. Par ma méthode absolue j'ai obtenu la valeur 75,00 exactement.

Le cuivre 63,5 *exactement.*

Le Prof. Richards, de l'Université de Harvard, est peut-être le plus stasien de l'école de Stas. Sa finesse est la plus fine et ses erreurs finales sont les plus grosses. Il aime les réactions chimiques défectueuses et construit des appareils (9) pour en obtenir des résultats bons. De plus, M. Richards se vante de la détermination d'un grand nombre de poids atomiques dans son laboratoire (10).

Son travail d'électrolyse du sulfate de cuivre est d'un autre ordre ; il nous a permis de préciser le poids atomique du cuivre (11) à 63,5 exactement. Comme tous les autres chimistes de l'école de Stas, il a faussé ces déterminations expérimentales par l'usage des valeurs fausses de Stas dans la réduction.

---

(1) *Journal the Chemical Society*, London, vol. LXIII, p. 207-217, **1893**.
(2) *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 141-151.
(3) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 226-231.
(4) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 278-281.
(5) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 83.
(6) *Absolute At. Wghts*, **1901**, 279.
(7) *True At. Wghts*, **1894**, p. 83. *Abs. At. Wghts*, **1901**, p. 175-181.
(8) Voir Sébélien, p. 45 ; Berzélius appliquait Matthæi, XXIII, 24 : « Duces cœci, exculcantes culicem : camelum autem deglutientes. » *Absolute At. Wght.*, **1901**, p. 83.
(9) Par exemple le Nephélomètre. *Bull soc. chimique*, t. XXXII, p. 96, **1905**. De la sorte, la chimie devient néphélomancie.
(10) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 115.
(11) *True At. Wghts*, **1894**, p. 128-135. Aussi : *Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. V, 293, et *Chemical News*, vol. LXVIII, p. 171, **1893**.

Le platine 195 *exactement.*

Voir la réduction du travail de laboratoire de M. Karl Seubert, dans *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 115-119.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

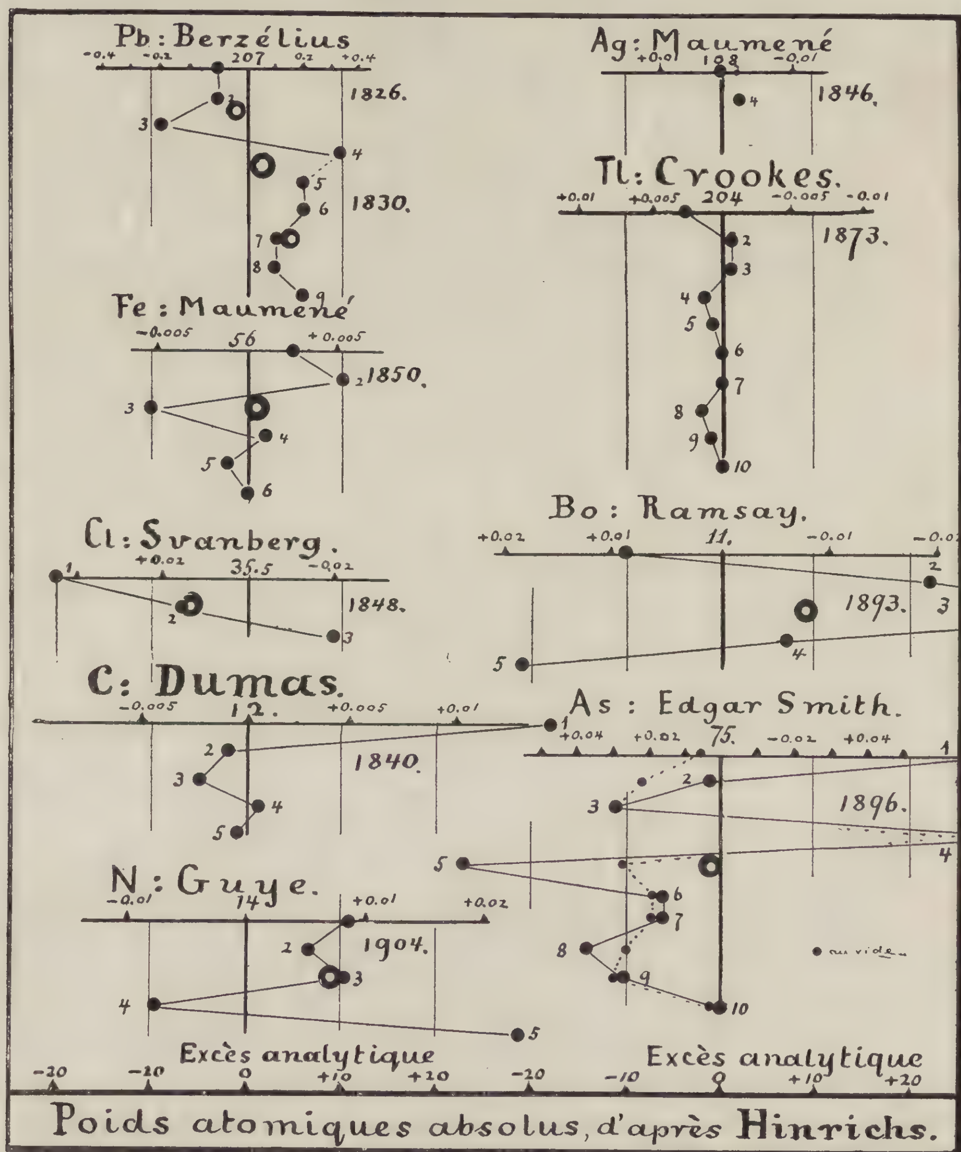


Fig. 2

Le graphique ci-joint présente les déterminations individuelles pour les poids atomiques des neuf éléments suivants : Pb, Fe, Cl, C, Az, Ag, Tl, Bo, As, exactement comme les déterminations pour le bismuth ont été représentées dans la note précédente.

L'échelle des écarts analytiques est la même pour tous les éléments, excepté pour le carbone et l'azote pour lesquels le graphique donne les écarts dans la quatrième décimale au lieu de la cinquième.

L'échelle des poids atomiques correspondants est marquée en tête du graphique pour chaque élément.

Les déterminations sont numérotées dans l'ordre des expériences. Il serait bon de relire le texte après avoir étudié ces graphiques.

Dans tous les cas, on voit combien les déterminations actuelles s'approchent de la valeur absolue et comment les oscillations sont petites, notamment pour le thallium. De plus, on voit que la distance de la moyenne de la médiane ou l'absolu est tout en dedans de la précision des déterminations individuelles, c'est-à-dire on ne peut fixer aucune valeur tangible pour cette distance. Donc, l'écart n'est point tangible, il est zéro, sauf les erreurs minimes dites constantes, inhérentes aux opérations chimiques.

Pour l'arsenic, on voit la valeur approchée de la moyenne à la ligne médiane pour l'écart analytique zéro et le poids atomique 75 exactement.

On voit qu'insister sur cette minime distance serait absurde, alors que les variations sont aussi considérables pour les déterminations individuelles. Pour l'arsenic, les déterminations directes sont marquées par des grands cercles, ceux réduits au vide par des petits cercles. On doit noter combien la ligne pointillée des derniers est plus près de la médiane que la ligne tracée pour les pesées dans l'air.

On sait que ces deux lignes devraient être à peu près parallèles, à une distance de 2 ou 3 unités de la cinquième décimale, et que les valeurs pour le vide (petits cercles) doivent se trouver toujours à gauche des valeurs pour l'air (grands cercles).

Vraiment, les réductions au vide sont en beaucoup d'endroits une source d'erreurs nouvelles insidieuses ; je les ai nommées « errechnete Fehler », des erreurs introduites par le calcul (1). De plus, beaucoup de ces erreurs de calcul paraissent *bene trovato*.

Conclusion générale.

Des travaux faits dans les laboratoires chimiques de l'école de Stas, aucune valeur publiée n'est vraie, toutes les centaines de valeurs produites ont été faussées par le système de Stas. De tous ces travaux, nous avons pu utiliser le travail de laboratoire pour les six éléments donnés ; par notre méthode directe, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Tl	204,00	Bo.	11,00	Na.	23,00
As.	75,00	Cu	63,50	Pt.	195,00

Par cette acceptation — assez peu de chose pour un demi-siècle — notre liste de 14 éléments s'est étendue à 20, pour lesquels le poids atomique est connu avec une précision de 0,01 ou une précision plus haute. Pour O, Az, Ca, Ag, Cu, Tl et l'étalon C la précision est de 0,001.

De tous ces éléments, les poids atomiques sont rigoureusement commensurables (en dedans des erreurs constantes minimes inhérentes aux opérations chimiques) le facteur commun est 0,500.

Donc, le nombre d'atomes du pantogène formant un atome d'un élément est généralement pair ; seulement un dixième de ces éléments ont formé leurs atomes d'un nombre impair d'atomes du pantogène. Tels sont le chlore et le cuivre.

Quelle est la probabilité pour *vingt* éléments que leur poids atomique tombe sur ce nombre exact dans tous les cas, au lieu de tomber également sur tous les centièmes possibles ?

D'après notre simple démonstration donnée, cette probabilité est

$$1 \text{ dans } 100^{20}$$

ou bien

$$1 \text{ dans } 10^{40}$$

c'est

$$1 \text{ dans } 10\,000\,[1\,000\,000]^{6}$$

ou bien

1 dans 1 suivi de 40 zéros

c'est

1 dans 10 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000

Ce nombre donné est tout à fait au delà de l'imagination humaine ; c'est l'infini, humainement parlant (2). Donc, la probabilité des faits actuellement observés est nulle.

---

(1) *Chemiker Zeitung*, **1904**, p. 747 : *Finesse und Philosophie in der heutigen Chemie*.

(2) Le grand nombre d'Archimède était 1 suivi de 60 zéros. — *L'Arénaire*, Œuvres d'Archimède, traduction Peyraud, t. I, p. 231-254, Paris, **1808**.

Mais ces vingt éléments chimiques n'ont point été choisis par nous. Ils sont simplement *tous* les éléments dont le poids atomique a pu être déterminé jusqu'à présent avec la précision de 0,01 pour O = 16, ou bien pour le diamant-étalon C = 12,00.

Par conséquent, il n'y a aucune raison de supposer que l'examen des autres éléments puisse donner un résultat différent.

Donc, notre démonstration est générale pour tous les éléments chimiques.

Mais alors, la seule conclusion possible sera également appliquable à tous les éléments chimiques : *leurs atomes sont composés d'un nombre entier d'atomes de la matière primitive, le pantogène.*

La loi générale de symétrie donne la raison pour le fait observé que le nombre d'atomes constituants est généralement pair ; les nombres impairs sont relativement rares.

Donnant à chaque poids atomique sa mesure de précision actuelle, nous avons trouvé [1] qu'il y a 38 éléments pour lesquels la précision est de 0,1 ou plus ; le nombre sus-dit devient, pour ces 38 éléments,

8 suivi de 80 zéros

Ce nombre est

800 000 000 000 000 000 000

fois plus grand que le nombre le plus grand de l'antiquité, donné dans l'*Arénaire* d'Archimède.

Au lieu de considérer la nature composite des éléments chimiques comme une chose problématique, on est forcé d'admettre que l'*unité de la matière est la vérité la plus certaine que nous possédions.*

P.-S. — La dernière note présentée à l'Académie des Sciences par le regretté P. Curie est de M. G. Urbain et a pour titre : Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium. (*Comptes Rendus*, t. CXLII, p. 957-959 ; 23 avril 1906 et *Moniteur sc.* p. 465).

Les travaux de laboratoire de M. Urbain donnent une confirmation éclatante à notre conclusion générale et à notre méthode de calcul des poids atomiques absolus. Voir p. 419 *supra*.

On connaît la compétence de M. Urbain dans le fractionnement des terres rares. Il a isolé le terbium à l'état de grande pureté et déterminé son poids atomique pour les cinq dernières fractions. D'après les méthodes de calcul importunément encore en usage dans les laboratoires officiels sous Moissan, il trouve le poids atomique du terbium 159,22, valeur fausse laquelle a le mérite de n'être point multiple « ni de l'unité, ni de la moitié de l'unité » exactement d'accord avec Moissan dans l'introduction de sa Chimie Minérale.

Mais aussitôt que j'ai réduit les pesées de M. Urbain d'après ma méthode générale et directe, j'ai obtenu la valeur 159 exactement ; le vrai poids atomique du terbium est donc un multiple exact de l'unité.

J'ai communiqué ce résultat important et les calculs à l'Académie des Sciences dans une petite note le lendemain du jour de l'arrivée des *Comptes-Rendus* du 23 avril contenant le travail de laboratoire de M. Urbain. La précision de ce travail est étonnante ; pour les deux fractions les plus pures (n°s 4 et 5) l'excès analytique n'est que 0,4 en moins et 0,4 en plus respectivement dans la cinquième décimale donnant l'excès moyen de 0,0 correspondant à une incertitude du poids atomique au-dessous de 0,002.

On voit qu'aussitôt que le travail de laboratoire est fait avec soin et que le travail de calcul est fait correctement et sans l'introduction de fausses valeurs de l'école de Stas, on trouve les poids atomiques commensurables, démontrant l'unité de la matière.

Cet exemple très intéressant montre une fois de plus que notre conclusion générale est bien fondée.

G. D. Hinrichs

---

(1) *Absolute Atomic Weighs*, 1901, p. 285-287 et 288-289.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES DE RECHERCHES SYSTÉMATIQUES SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET CHALEURS DE FORMATION DE COMBINAISONS ORGANIQUES VOLATILES (1)

Par M. **Julius Thomsen.**

Le quatrième volume (2) de mes *Recherches thermochimiques* renferme une description précise de grands travaux expérimentaux que j'ai exécutés sur les chaleurs de combustion des combinaisons organiques et l'on y trouve une explication développée de mes méthodes expérimentales, ainsi que la description et la représentation des appareils employés (reproduites dans le *Moniteur scientifique*, **1906**, p. 81 et 161). Plus loin, dans la réunion des données expérimentales, on trouve, à côté des explications relatives aux formules employées, d'autres communications qui permettent au lecteur de se faire une opinion fondée sur l'exactitude des résultats numériques obtenus.

Ces recherches ne s'adressent qu'à des combinaisons organiques volatiles et leur chaleur de combustion est déterminée partout directement sur des corps à l'état de gaz ou de vapeur ; par ce moyen l'ensemble de ces résultats permet une comparaison immédiate. Les caractères de ces résultats, de même que la précision uniforme obtenue à leur sujet, est d'une grande importance pour leur emploi comme base fondamentale pour des recherches sur les lois exactes de la chaleur de formation des combinaisons organiques.

Le tableau, reproduit plus loin, contient les résultats numériques de toutes les recherches sur les phénomènes thermiques présentés par 120 corps organiques et groupés systématiquement.

La troisième colonne renferme le résultat direct de l'expérience, c'est-à-dire la chaleur de combustion à pression constante correspondant à une molécule pondérale de la combinaison, quand les produits de la combustion sont les suivants : anhydride carbonique, azote, anhydride sulfureux et chlore gazeux, brome et iode (à 18°) en vapeurs et eau liquide.

La combustion à pression constante est accompagnée d'une variation de volume, parce que la somme des volumes de la combinaison et de l'oxygène nécessaire à la brûler est d'ordinaire plus grande ou plus faible que celle des volumes des produits. L'énergie correspondant à la variation de volume pour chaque volume moléculaire disparu est égale à 0,58 cal. à 18°. Une partie de la chaleur observée est donc une conséquence de la variation de volume et doit être éliminée pour arriver à la vraie chaleur de combustion, c'est-à-dire à celle à volume constant.

La quatrième colonne de la table donne des nombres relatifs à la variation de volume provenant de la combustion ; celle-ci pour la combinaison en question porte sur n demi-volumes moléculaires et, par conséquent, son influence est de n 0,29 cal. Cette grandeur est à retirer du résultat direct de la combustion pour obtenir la chaleur de combustion à volume constant. Par exemple, une molécule de méthane donne avec deux molécules d'oxygène une seule molécule d'acide carbonique ; la contraction est donc de deux volumes moléculaires et la correction devient $4 \times 0{,}29$ cal. ou 1,16 cal. Cette grandeur retranchée de 211,93 cal., il reste comme chaleur de combustion du méthane à pression constante 210,77 cal., etc.

La chaleur de formation découle de la chaleur de combustion ; elle est égale à la différence entre la chaleur de formation des produits et la chaleur de combustion de la combinaison, par exemple :

$$(C^a, H^{2b}, S) = a\,(C, O^2) + b\,(H^2, O) + (S, O^2) - f\,C^aH^{2b}S.$$

La chaleur de formation de la combinaison en question a trait dans toutes mes données au carbone amorphe, au soufre rhombique, à l'hydrogène, à l'azote et au chlore, gazeux moléculaires, de même à l'iode et au brome à l'état de vapeurs. Pour les chaleurs de formation de l'acide carbonique, de l'eau et du gaz sulfureux on a utilisé les valeurs suivantes :

(C, O^2)	96,96	calories.	
(S, O^2)	71,08	»	
(H^2, O)	68,36	»	à pression constante.
	67,49	»	à volume constant.

---

(1) D'après la publication faite par l'auteur, Copenhague, janvier **1906**.
(2) *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, **1886**.

Le tableau donne dans la colonne 3 la chaleur de combustion à pression constante, parce que celle-ci est le résultat expérimental direct et permet une comparaison immédiate des résultats. Par contre, la colonne 5 renferme la chaleur de formation à volume constant, qui doit être employée pour toutes les expériences sur les relations entre celles-ci. Ces valeurs sont désignées par p. Elles sont calculées d'après la formule précédente, dans laquelle on se sert des chaleurs de combustion de la combinaison et la chaleur de formation de l'eau, les deux à volume constant ; ainsi, par exemple, on a :

$$(C^2, H^6) = 2 \times 96{,}96 \text{ cal.} + 3 \times 67{,}49 \text{ cal.} - (370{,}44 \text{ cal.} - 5 \times 0{,}29 \text{ cal.}).$$
$$(C^2, H^6) = p = 27{,}40 \text{ cal.}$$

Les valeurs indiquées par p dans la 5e colonne peuvent être désignées comme *valeurs empiriques*, parce qu'elles se rapportent à un état spécial du carbone, le carbone amorphe ayant une chaleur de combustion de 96,96 cal.

La colonne 6 donne, par contre, les valeurs de la chaleur de formation correspondant à la formation de la combinaison en question au moyen d'atomes de carbone. L'effet thermique, sous lequel un atome de carbone se combine avec l'oxygène à l'état d'acide carbonique, est égal à 135,34 cal., c'est-à-dire au double de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone (à volume constant 67,67 cal.) et cette valeur correspond alors partout à la chaleur de combustion d'un atome de carbone qui se trouve contenu comme constituant d'une combinaison gazeuse. La chaleur de formation calculée ainsi est plus élevée de 38,38 cal. que la chaleur empirique pour chaque atome contenu dans une molécule de la combinaison. Pour une combinaison avec a atomes de carbone dans la molécule elle devient alors :

$$P = p + a \; 38{,}38 \text{ cal.}$$

La quantité P sera désignée par *chaleur absolue de formation* de la combinaison. Avec ces valeurs on peut plus facilement montrer les relations entre les chaleurs de formation et la constitution des combinaisons que par l'emploi de la chaleur de formation empirique qui correspond à la formation de la combinaison du carbone amorphe.

Les nombres réunis dans le tableau sont rapportés au poids moléculaire et l'effet thermique est exprimé en calories-kilogramme.

TABLEAU DES CHALEURS DE FORMATION ET DE COMBUSTION DES COMBINAISONS ORGANIQUES A L'ÉTAT DE GAZ OU DE VAPEURS

Substance	Formule moléculaire	Chaleur de combustion à pression constante (calories)	n	Chaleurs de formation à volume constant	
				p (calories)	P (calories)
		Carbures d'hydrogène			
Méthane	CH^4	211,93	4	21,17	59,55
Ethane	C^2H^6	370,44	5	27,40	104,16
Propane	C^3H^8	529,21	6	33,37	148,51
Triméthylméthane	$CH (CH^3)^3$	687,19	7	40,13	193,65
Tétraméthylméthane	$C (CH^3)^4$	847,11	8	44,95	236,85
Diisopropyle	$(C^3H^7)^2$	999,20	9	57,60	287,88
Benzol	C^6H^6	799,35	5	— 13,67	216,61
Toluol	C^7H^8	955,68	6	— 5,26	263,40
Mésitylène	C^9H^{12}	1282,31	8	— 2,41	343,01
Pseudocumène	C^9H^{12}	1281,51	8	— 1,59	343,83
Ethylène	C^2H^4	333,35	4	— 3,29	73,47
Propylène	C^3H^6	492,74	5	+ 2.06	117,20
Triméthylène	C^3H^6	499,43	5	— 4,63	110,51
Isobutylène	C^4H^8	650,62	6	+ 8,92	162,44
Isoamylène	C^5H^{10}	807,63	7	+ 16,65	208,55
Diallyle	C^6H^{10}	932,82	7	— 11,58	218,70
Acétylène	C^2H^2	310,05	3	— 47,77	28,99
Allylène	C^3H^4	467,55	4	— 40,53	74,61
Dipropargyle	C^6H^6	882,88	5	— 97,20	133,08

Combinaisons halogénées

Chlorure de méthyle	CH^3Cl	176,95	5/2	21,97	60,35
Chlorure d'éthyle	C^2H^5Cl	334,11	7/2	29,55	106,31
Chlorure de propyle	C^3H^7Cl	492,38	9/2	36,02	151,16
Chlorure d'isobutyle	C^4H^9Cl	650,09	11/2	43,05	196,57
Ethylène monochloré	C^2H^3Cl	298,34	5/2	— 2,46	74,30
Propylène monochloré	C^3H^5Cl	453,37	7/2	+ 7,25	122,39
Chlorure d'allyle	C^3H^5Cl	454,68	7/2	+ 5,94	121.08
Chlorure de phényle	C^6H^5Cl	763,88	7/2	— 12,38	217,90
Chlorure d'éthylène	$C^2H^4Cl^2$	296,36	2	+ 33,12	109,88
Chlorure d'éthylidène	$C^2H^4Cl^2$	296,41	2	33,07	109,83
Chloracétol	$C^3H^6Cl^2$	453,88	3	40,34	155,48
Chlorure de carbonyle	$COCl^2$	41,82	— 1	54,85	93,23
Chloroforme	$CHCl^3$	107,03	— 1/2	23,53	61,91
Chlorure d'éthylène monochloré	$C^2H^3Cl^3$	262,48	+ 1/2	32,82	109,58
Méthane perchloré	CCl^4	75,93	— 2	20,45	58,83
Ethylène perchlor	C^2Cl^4	195,07	— 2	— 1,73	75,03
Bromure de méthyle	CH^3Br gaz	184,71	5/2	+ 14,21	52,59
Bromure d'éthyle	C^2H^5Br gaz	341,82	7/2	21,84	98,60
Bromure de propyle	C^3H^7Br gaz	499,29	9/2	29,11	144,25
Bromure d'allyle	C^3H^5Br gaz	462,12	7/2	— 1,50	113,64
Iodure de méthyle	CH^3I gaz	196,08	5/2	2,84	41,22
Iodure d'éthyle	C^2H^5I gaz	353,73	7/2	9,93	86,69

Anhydride d'alcools, etc.

Oxyde d'éthylène	CH^2. O. CH^2	312,55	3	17,22	93,98
Ether diméthylique	CH^3. O. CH^3	349,36	4	48,19	124,95
Ether éthylméthylique	CH^3. O. C^2H^5	505,87	5	56,42	171,56
Ether diéthylique	C^2H^5. O. C^2H^5	659,60	6	67,43	220,95
Ether méthylallylique	CH^3. O. C^3H^5	627,20	5	32,05	185,57
Ether diallylique	C^3H^5. O. C^3H^5	911,10	6	9,85	240,13
Ether méthylpropargylique	CH^3. O. C^3H^3	603,83	4	— 12,36	141,16
Anisol	CH^3. O. C^6H^5	936,30	5	+ 13,83	282,49
Méthylal	$CH^2 (OCH^3)^2$	476,08	4	85,92	201,06
Ether triméthylméthénique	$CH (OCH^3)^3$	599,18	4	127,27	280,79

Alcools

Alcool méthylique	CH^3. OH	182,23	3	50,58	88,96
Alcool éthylique	C^2H^5. OH	340,53	4	57,02	133,78
Alcool propylique	C^3H^7. OH	498,63	5	63,66	178,80
Alcool isopropylique	C^3H^7. OH	493,32	5	68,97	184,11
Alcool isobutylique	C^4H^9. OH	658,49	6	68,54	222,06
Triméthylcarbinol	C^4H^9. OH	641,34	6	85,69	239,21
Alcool isoamylique	C^5H^{11}. OH	820,07	7	71,70	263,60
Carbinol diméthyléthylique	C^5H^{11}. OH	810,45	7	81,32	273,22
Alcool allylique	C^3H^5. OH	464,76	4	29.75	144,89
Alcool propargylique	C^3H^3. OH	431,10	3	— 4,37	110,77
Phénol	C^6H^5. OH	768,76	4	+ 16,63	246,91
Ethylèneglycol	$C^2H^4 (OH)^2$	298,11	3	99,15	175,91

Aldéhydes et acétones

Aldéhyde acétique	CH^3. COH	281,90	3	47,87	124,63
Aldéhyde propionique	C^2H^5. COH	440,72	4	53,79	168,93
Aldéhyde isobutylique	C^3H^7. COH	599,90	5	59,31	212,83
Diméthylacétone	CO $(CH^3)^2$	437,25	4	57,26	172,40
Méthylpropylacétone	CH^3. CO C^3H^7	754,19	6	69,40	251,30

Acides et anhydrides

Acide formique	H. CO^2H	69,39	1	95,35	133,73
Acide acétique	CH^3. CO^2H	225,35	2	104,13	180,89
Acide propionique	C^2H^5. CO^2H	386,51	3	107,71	222,85
Anhydride acétique	$(C^2H^3O)^2O$	460,07	2	130,82	284,34

Ethers composés

Formiate de méthyle	$CH^3. CHO^2$	241,21	2	88,27	165,03
Acétate de méthyle	$CH^3. C^2H^3O^2$	399,24	3	94,98	210,12
Formiate d'éthyle	$C^2H^5. CHO$	400,06	3	94,16	209,30
Propionate de méthyle	$CH^3. C^3H^5O^2$	553,95	4	105,01	258,53
Acétate d'éthyle	$C^2H^5. C^2H^3O^2$	546,57	4	112,39	265,91
Formiate de propyle	$C^3H^7. CHO^2$	558,80	4	100,16	253,68
Isobutyrate de méthyle	$CH^3. C^4H^7O^2$	716,94	5	106,76	298,66
Formiate d'isobutyle	$C^4H^9. CHO^2$	719,90	5	103,80	295,70
Formiate d'allyle	$C^3H^5. CHO^2$	527,90	3	63,28	216,80
Carbonate diméthylique	$(CH^3)^2. CO^3$	357,57	2	136,36	251,50
Carbonate de diéthyle	$(C^2H^5)^2. CO^3$	674,10	4	149,31	341,21
Nitrate d'éthyle	$C^2H^5. AzO^3$	324,04	1/2	38,75	115,51

Combinaisons sulfurés, mercaptans, etc.

Hydrogène sulfuré	H. SH	136,71	3	2,73	2,73
Mercaptan méthylique	$CH^3. SH$	298,81	4	5,37	43,75
Mercaptan éthylique	$C^2H^5. SH$	455,65	5	13,27	90,03
Sulfure de méthyle	$(CH^3)^2S$	457,35	5	11,57	88,33
Sulfure d'éthyle	$(C^2H^5)^2S$	772,17	7	26,23	179,75
Sulfocyanure de méthyle	$CH^3. S. AzC$	398,95	5/2	— 31,99	44,77
Essence de moutarde méthylée	$CH^3. Az. CS$	392,06	5/2	— 25,10	51,66
Essence de moutarde allylée	$C^3H^5. Az. CS$	675,36	7/2	— 46,70	106,82
Thiophène	C^4H^4S	610,64	4	— 15,58	137,94
Sulfure de carbone	CS^2	265,13	2	— 25,43	12,95
Sulfure de carbonyle	COS	131,01	1	+ 37,32	75,70

Cyanures et nitriles

Cyanogène	C^2Az^2	259,62	0	— 65,70	11,06
Acide cyanhydrique	AzCH	158,62	3/2	— 27,48	10,90
Acétonitrile	$CH^3. CAz$	312,14	5/2	— 16,26	60,5[illegible]
Propionitrile	$C^2H^5. CAz$	471,45	7/2	— 10,83	104,31

Amines

Ammoniaque	AzH^3	90,65	5/2	11,31	11,31
Méthylamine	$CH^3. AzH^2$	258,32	7/2	8,38	46,76
Diméthylamine	$(CH^3)^2. AzH$	420,46	9/2	10,98	87,74
Triméthylamine	$(CH^3)^3. Az$	582,63	11/2	13,55	128,69
Ethylamine	$C^2H^5. AzH^2$	415,67	9/2	15,77	92,53
Diéthylamine	$(C^2H^5)^2AzH$	734,50	13/2	26,42	179,94
Triéthylamine	$(C^2H^5)^3. Az$	1052,38	17/2	38,02	268,30
Propylamine	$C^3H^7AzH^2$	575,74	11/2	20,42	135,56
Isobutylamine	$C^4H^9. AzH^2$	725,36	13/2	35,56	189,08
Amylamine	$C^5H^{11}. AzH^2$	890,58	15/2	35,08	226,98
Allylamine	$C^3H^5. AzH^2$	531,28	9/2	— 2,88	112,26
Aniline	$C^6H^5. AzH^2$	838,47	9/2	— 19,19	211,09
Pyridine	$C^5H^5. Az$	675,07	7/2	— 20,53	171,37
Pipéridine	$C^5H^9. AzH^2$	833,79	13/2	+ 24,09	215,99

Composés nitrés et nitrates

Nitrométhane	$CH^3. AzO^2$	180,90	1/2	17,44	55,82
Nitroéthane	$C^2H^5. AzO^2$	337,94	3/2	25,14	101,90
Nitrite d'éthyle	$C^2H^5. O. AzO$	334,21	3/2	28,87	105,63
Nitrite d'amyle	$C^5H^{11}. O. AzO$	812,64	9/2	44,66	236,56
Nitrate d'éthyle	$C^2H^5. O. AzO^2$	324,04	1/2	38,75	115,51

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Développement de l'industrie des sels de potasse

Par **H. Precht.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, p. 1).

Le forage du premier puits entrepris à Stassfurt pour l'exploitation du sel gemme fut commencé au niveau du sol le 4 décembre 1851. Il fallut près de 4 aus pour amener ce puits au niveau des couches de sels de potasse, que l'on atteignit en janvier 1856, à la profondeur de 255 mètres. En souvenir de cet événement qui est certainement le plus important dans toute l'histoire de cette industrie, je me propose de relater ici les phases successives qu'elle a traversées au cours des 50 premières années de son existence.

Pendant le premier trimestre de 1856, le puits dénommé von der Heydt, en l'honneur du ministre du commerce sous lequel il fut entrepris, avait fourni environ 6 000 kilogrammes de sel de potasse, que l'on considéra comme sans valeur et qui furent appelés pour cette raison *Abraumsalz* (sels de déblais) et abandonnés à l'ouverture du puits. Le but poursuivi était l'extraction du sel gemme et l'on apportait tous ses efforts à l'atteindre le plus rapidement possible. La présence des sels de potasse était considérée comme une gène et il fallut tous les efforts du surintendant des mines Krug von Nidda pour éveiller l'attention du ministre du commerce (décision du 13 novembre 1858) et obtenir que les sels de déblai soient exploités au moyen d'une galerie transversale. Cette galerie ayant rencontré une lessive saturée et des gaz tonnants, le travail dût être interrompu de nouveau et ne fut repris que 18 mois après. En mars 1860, lorsque les eaux se furent écoulées peu à peu, on se décida à reprendre le percement de la galerie et à examiner de plus près le gisement de sels de potasse. Ce travail fournit une grande quantité de gaz explosibles.

Pendant cet intervalle de temps, les sels de potasse extraits en 1856, pendant le forage du puits avaient été l'objet d'essais en vue de les employer soit pour l'industrie, soit pour les besoins de l'agriculture. Krug von Nidda et Adolphe Frank, chimiste de la sucrerie de Stassfurt s'efforcèrent les premiers d'employer la carnallite pour la fabrication du chlorure de potassium. Mais ce n'est qu'on 1861 que l'on put obtenir d'une maison de Hambourg, Philippi et Speier, le capital nécessaire à la création d'une usine. La construction de cet usine fut commencée en mai 1861, et elle commença à travailler le 1er octobre de la même année. En même temps, la maison Vorster et Grüneberg de Cologne qui possédait déjà à Kalk une fabrique de salpêtre de potasse construisait une usine pour le traitement de la carnallite sur une plus grande échelle. Cette usine fut mise en marche en 1862, sous la direction de Michels. Cette même année, deux nouvelles usines furent créées à Stassfurt; *toutes ces usines avaient* pour objet le traitement du mélange de carnallite, de kiesérite et de sel gemme pour l'obtention du chlorure de potassium.

Le développement ultérieur de la fabrication du chlorure de potassium s'effectua de préférence dans les environs immédiats de Stassfurt, dans la principauté d'Anhalt. Le gouvernement de cette principauté, encouragé par les résultats obtenus par l'administration prussienne entreprit le forage de deux nouveaux puits, qui donnèrent naissance à la petite ville de Leopoldshall. Ces deux puits situés à 2 000 mètres au sud-est de celui de Stassfurt, furent commencés le 1er juillet 1858. L'emplacement était si heureusement choisi que le dépôt de sel fut atteint en un temps relativement court. De nombreuses usines furent rapidement bâties dans leurs environs et en 1870, la fabrication du chlorure de potassium avait déjà pris une telle extension qu'elle suffisait complètement aux besoins de l'industrie pour la préparation du salpêtre, de la potasse et des autres sels. A ce moment, le nombre des usines occupées à ce traitement atteignait près de 30, plusieurs d'elles étant déjà réunies pour former des sociétés anonymes.

Le chlorure de potassium obtenu était presque exclusivement destiné à être traité ultérieurement dans d'autres usines. L'installation des usines de Stassfurt avait été accompagnée de la création des fabriques de salpêtre sur le Rhin et sur l'Elbe inférieur. De plus, la préparation de la potasse par le procédé Le Blanc s'effectuait en plusieurs points de l'Allemagne. Par contre, l'emploi des sels de potasse pour l'agriculture ne faisait pas de progrès sensibles. Les fabriques de chlorure de potassium cherchèrent à vendre comme engrais après les avoir séchés les résidus de la fabrication de ce sel, mais sans grand succès. Pour faciliter l'introduction des engrais potassiques, A. Franck s'adressa à Liebig. Dans une lettre datée du 26 février 1865, Liebig écrivait à Franck : « L'existence du dépôt de sels de potasse de Stassfurt est un grand bonheur pour nos agriculteurs et nos cultivateurs de betteraves. »

En 1865, la kaïnite fuf trouvée en grande quantité à Leopoldshall dans la principauté d'Anhalt. On ne tarda pas à s'apercevoir qu'elle s'applique beaucoup mieux aux besoins de l'agriculture que les engrais préparés au moyen des déchets de la fabrication du chlorure de potassium. L'exploitation de la kaïnite prit un rapide essor et en 1871 on en employa près de 32 600 tonnes. Cette exploitation ne tarda pas à se ralentir et l'emploi de la kaïnite comme engrais ne redevint en faveur que lorsque ce sel eut été trouvé de nouveau dans les puits de Neu-Stassfurt. Les débouchés augmentèrent rapidement grâce à une habile direction commerciale. Sur ces entrefaites, une méthode permettant le dosage rapide de la potasse dans la kaïnite vint faciliter considérablement le contrôle exact des produits livrés à la consommation. Au bout de trois ans d'existence (1880) la production de Neu-Stassfurt s'élevait déjà à 88 200 tonnes. Depuis ce moment, j'ai pu participer personnellement au développement de cette industrie.

Désormais, l'emploi des engrais potassiques devait progresser à pas de géant. Il a été considérablement facilité par deux agriculteurs émérites, Rimpau de Cunrau et Schultz de Lupitz qui obtinrent les meilleurs résultats en employant la kaïnite l'un dans les terrains marécageux, l'autre dans les terrains légers et sablonneux. A la suite d'observations perspicaces faites au cours de ses travaux agricoles, Schultz parvint à la conviction que les plantes, en particulier les légumineuses sont capables de fixer l'azote de l'air lorsqu'elles sont abondamment pourvues de kaïnite et d'acide phosphorique. Le résultat de ces observations fut communiqué dans une brochure parue en 1882 (1). Schultz s'exprime comme il suit, au sujet de la fixation de l'azote de l'air : « La kaïnite est le moyen principal dont nous disposons pour fixer l'azote et le mettre au service des plantes » et plus loin : « L'emploi des sels de potasse n'a pas seulement pour but de restituer au sol la potasse que les végétaux lui ont enlevée. Il permet aussi à chaque cultivateur de produire l'azote qui lui est nécessaire ». L'opinion de Shultz fut vivement combattue que les chimistes agricoles. C'est ainsi que le directeur de l'institut agronomique de Göttingue, G. Drechsler, publia en 1884 une importante brochure dans laquelle il attaquait le système de culture employé à Lupitz, et où il déclarait qu'il ne pouvait être appliqué de façon durable. Drechsler partageait l'opinion générale suivant laquelle les plantes sont incapables de fixer l'azote de l'air. Mais l'observation de Schultz ne tarda pas à recevoir une éclatante confirmation ; en 1886 le professeur Hellriegel de Bernbourg publia ses recherches remarquables sur l'assimilation de l'azote de l'air par les nodosités des légumineuses. Dans un ouvrage paru ultérieurement et traitant des moyens offerts au cultivateur pour conserver et augmenter sa provision d'azote, le professeur J. König s'exprime comme il suit :

« Les recherches de Hellriegel ont montré que les papillionacées n'empruntent pas seulement au sol l'azote qui leur est nécessaire ; elles profitent dans la plus grande mesure de la source importante d'azote constituée par l'air. Cette source est même suffisante pour les amener à leur degré normal de développement.

Les petites quantités d'azote combiné renfermées dans l'air ne constituent pas à beaucoup près la source nourricière la plus importante. Les papillionacées possèdent la propriété de fixer l'azote libre de l'air et de l'utiliser pour leur nutrition. Il existe une relation étroite entre les nodosités des légumineuses, les microorganismes qui les habitent et le phénomène de l'assimilation de l'azote et sa mise à la disposition de la plante. »

Le système de Schultz consistait à employer la potasse et l'acide phosphorique comme seuls engrais sans avoir recours aux engrais artificiels azotés. Il s'est trouvé pleinement confirmé par les travaux de Hellriegel et il a contribué pour une large part à l'extension de l'emploi des sels de potasse dans les sols légers.

Malgré l'assimilation de l'azote libre par les plantes, l'emploi des engrais azotés : salpêtre, sel ammoniacaux, chaux-azote, etc., a conservé toute son importance. Les procédés conduisant à l'utilisation de l'azote atmosphérique ne pourront que contribuer à augmenter l'emploi des engrais potassiques. Il en est de même en ce qui concerne l'emploi de l'acide phosphorique ; l'industrie des engrais potassiques n'aurait jamais acquis l'importance qu'elle possède, si la consommation du superphosphate n'avait pas fait les progrès qu'elle a réalisés. La mise en œuvre des procédés actuels de déphosphoration du fer a grandement contribué aussi à généraliser l'emploi des engrais potassiques, car les scories de déphosphoration constituent la source d'acide phosphorique qui est la plus employée avec les sels de potasse.

De 1861 à 1880 les gisements de sels et les fabriques de sels de potasse se concurrencèrent librement pour le placement de leurs produits. Mais les exploitations fiscales s'augmentèrent bientôt de deux exploitations privées sises à Douglashall et à Neu-Stassfurt et l'on reconnut bientôt la nécessité de créer un syndicat pour limiter la production et fixer le prix de vente. La durée du syndicat actuel formé en 1905 est fixée à 5 ans. La formation des syndicats successifs a eu pour résultat d'augmenter les bénéfices des industries des sels de potasse et accessoirement d'attirer sur elles l'attention des capitalistes et des spéculateurs. Le nombre des producteurs s'étant rapidement accru, on a dû chercher à accroître les débouchés dans la même mesure. L'emploi des sels de potasse dans l'industrie est limité et dès 1870, les fabriques existantes suffisaient à l'assurer ; on a donc dû se tourner du côté de l'agriculture. L'emploi du chlorure de potassium pour la fabrication du carbonate de potasse et de la potasse caustique a bien augmenté dans le cours de ces dix dernières années, mais, par contre, la consommation pour certains autres produits tels que l'azotate et le chromate de potasse a diminué ; si bien qu'au total la consommation industrielle n'a fait que peu de progrès. Par contre, la consommation agricole fait de très rapides progrès (2). Si l'on compare la consommation de tous les produits potassiques d'après leur teneur en potasse pure, on voit que la répartition est de 80 % pour l'agriculture et 20 % pour l'industrie. Si l'on compare les poids absolus de matières, il revient plus de 90 % à l'agriculture, car l'on emploie comme engrais des quantités considérables de sels bruts peu riches en potasse. Ce grand essor dans la consommation de la potasse comme engrais est surtout dû aux efforts du syndicat et des stations d'essais agricoles. Les chimistes agronomes les plus remarquables : Helriegel, Maercker, Fleischer, Wagner, ont étudié d'une façon très détaillée l'influence des engrais potassiques sur la croissance des végétaux ; leurs travaux ont été traduits et répandus à profusion dans tous les pays civilisés par les soins du syndicat des producteurs des sels de potasse. Jusqu'à ce jour, il a été édité 1 034 brochures, pour la plupart illustrées, destinées à faire connaître aux agriculteurs l'action des sels de potasse.

Les causes du développement de l'industrie des sels de potasse ayant été exposées, nous devons revenir à la statistique des usines créées pour leur production. En 1883, on mit en exploitation le puits

(1) *Die Kalidüngung auf leichtem Boden*, etc.
(2) Voir la statistique pour 1904, *Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 875.

d'Achserleben et en 1886 celui de Vienenbourg dans le Hanovre. Les usines Solvay érigèrent une nouvelle exploitation dans la principauté d'Anhalt qui fut mise en marche en 1889. La première exploitation de la principauté de Brunswick, sise à Tiederhall près de Wolfenbüttel fut prête à fonctionner en 1891. Les entreprises ultérieures se fondèrent de préférence au nord et à l'ouest du Harz. Il y a dix ans environ une seule était située au sud, à Sonderhausen, mais dans cette région l'industrie a pris récemment un rapide développement. Les sels de potasse ont été retrouvés sur les bords de la Werra et il s'est créé dans cette région, aux environs de Salzungen un grand nombre d'entreprises qui n'ont été mises en marche que depuis 1900. Dès maintenant, on a reconnu que le gisement de sels de potasse occupe une très grande étendue ; il s'étend entre la Werra et Mecklembourg dans un sens et entre Hanovre et Hall sur Saale dans l'autre.

L'industrie des sels de potasse se trouve actuellement dans une période de développement intense. Bien que toutes les entreprises n'aient pas un égal succès, on peut admettre dès maintenant que le nombre des usines existant aujourd'hui sera doublé d'ici dix ans. Il est difficile de croire que les besoins de l'agriculture croîtront dans la même mesure, et il est à craindre que l'activité de l'exploitation ne doive se restreindre dans une telle proportion que les entreprises deviendront peu rémunératrices. Une circonstance qui viendra s'ajouter au manque de débouchés, c'est que l'entente entre les producteurs sera d'autant plus difficile qu'ils deviendront plus nombreux. Il n'est pas possible de prévoir ce que l'avenir réserve à cette industrie.

La carnallite reste encore aujourd'hui le produit principal de la majorité des exploitations de sels potassiques. Quelques-unes seulement ne fournissent que les sels secondaires provenant de la décomposition de la carnallite. La préparation des sels de potasse plus purs s'effectue généralement en partant de la carnallite ; le sel bigarré (*hartsalz*) n'est traité que dans quelques fabriques. La kaïnite que l'on exploitait en grandes quantités encore il y a quelques années, pour les besoins de l'agriculture ne l'est plus guère aujourd'hui pour cet usage ; elle est remplacée par le sel bigarré que l'on livre à la consommation après un simple broyage, sans lui faire subir aucun traitement chimique. La kaïnite ne renferme que du sel gemme comme impureté, tandis que le sel bigarré se compose de trois minéraux : sylvine, kiesérite et sel gemme ; la teneur en potasse qui est sensiblement la même est d'environ 12,5 %. Au point de vue de leur composition chimique, les deux produits ne se distinguent que par leur teneur en eau et en chlorure de sodium. La kaïnite renferme 10 % d'eau de plus que le sel bigarré, par contre, elle contient 10 % en moins de chlorure de sodium. L'agriculture consomme en outre une grande quantité de sels enrichis en potasse renfermant 20, 30 et 40 % d'élément utile ; elle emploie aussi du chlorure et du sulfate de potasse et du sulfate double de potasse et de magnésie.

La carnallite broyée est peu employée comme engrais en raison de son hygroscopicité et de sa richesse en chlorure de magnésium. Sa valeur est considérée comme inférieure à celle de la kaïnite et du sel bigarré. Pour faciliter la distinction de la carnallite, le syndicat emploie un procédé basé sur ce fait que le chlorure de magnésium de la carnallite est soluble dans l'alcool, tandis qu'aucun des sels autres que la carnallite ne renferme de chlorure de magnésium présentant cette solubilité. Il suffit ensuite de titrer le chlore contenu dans la solution alcoolique. Il n'existe jusqu'ici aucune méthode pour le dosage volumétrique de la potasse ; on emploie généralement l'acide perchlorique pour la précipiter tandis que l'on se servait autrefois du chlorure de platine.

Le traitement des sels de potasse s'effectue encore aujourd'hui suivant les procédés imaginés en 1861 ; l'appareillage mécanique a seul subi une transformation totale. Le sulfate de potassium que l'on prépare en grande quantité pour l'agriculture est préparé exclusivement par double décomposition opérée entre le chlorure de potassium et le sulfate de magnésium dissous dans l'eau. L'ancien procédé consistant à décomposer le chlorure de potassium par l'acide sulfurique est presque complètement abandonné. La préparation du carbonate de potasse s'effectue généralement à l'aide de la magnésie ; ce procédé permet d'obtenir une solution aqueuse de carbonate de potasse très pur en partant du chlorure de potassium.

Parmi les travaux scientifiques qu'a suscités l'industrie des sels de potasse, il faut citer en première ligne les remarquables recherches du professeur van't Hoff (1) qui a étudié les conditions de formation des dépôts de sels de potasse par concentration des eaux de la mer et qui est arrivé à des résultats très remarquables.

Sur la préparation de l'acide nitrique.

Par **M. F. Winteler**.

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 820.)

Depuis une quinzaine d'années, on voit surgir tous les ans de nombreux nouveaux brevets ayant pour objet de simplifier la fabrication de l'acide nitrique. A première vue, ce fait est quelque peu surprenant, lorsqu'on songe que la fabrication de l'acide nitrique remonte à l'époque alchimique et qu'elle se fait par un procédé qui, semble-t-il, ne laisse rien à désirer sous le rapport de la simplicité. Et, pourtant, cette opération n'est pas très simple car elle présente des difficultés. Lorsque, par exemple, il

(1) *Die Bildung der ozeanisehen Salzablagerung*, Brunswick, 1905.

s'agit de préparer de l'acide nitrique à 95 %, ne contenant que 0,1 % d'acide nitreux (maximum), et que, en même temps, le rendement doit être bon, sans qu'il y ait formation, comme produit accessoire, de quantités notables d'acide dilué (70 %), on se trouve en présence de réelles difficultés. Il y a des cas où, même en partant de salpêtre du Chili desséché et d'acide sulfurique au maximum de concentration, on ne peut obtenir que de l'acide nitrique à 88 % environ, le rendement étant mauvais, tandis qu'il est possible d'obtenir, par un travail convenable, de l'acide très concentré, pur, même avec de l'acide sulfurique dilué et du salpêtre humide.

La principale importance de l'industrie moderne de l'acide nitrique est due au développement de l'industrie des matières explosives. La fabrication de la nitroglycérine et celle du coton-poudre, n'utilisant que l'acide au maximum de concentration, exigent les garanties les plus sérieuses en ce qui concerne la teneur en acide nitreux. A côté de ce consommateur principal, il y a lieu de considérer encore l'industrie des matières colorantes organiques, la fabrication de la soie artificielle et celle du celluloïd. Tandis que la première se contente d'acide dilué et plus ou moins pur, les dernières sont dans le même cas que l'industrie des matières explosives. Antérieurement, un acide à 75 % était considéré comme concentré, mais, à l'heure actuelle, au point de vue de la fabrication des matières explosives et du coton-poudre, un acide de cette force doit être évité autant que possible, parce qu'il constituerait un produit accessoire encombrant, vu sa forte teneur en eau.

Pour se représenter bien ces faits, partons de la composition d'un acide mixte, tel qu'il est employé à la nitration de la glycérine et du coton. Voici la composition d'un acide mixte du commerce :

Acidité totale	96,303 %
Acides d'azote totaux	34,28 »
Acide nitrique	34,18 »
Acide nitreux	0,137 »
Acide sulfurique	62,11 »
Sulfate de plomb	0,033 »
Résidu solide	0,132 »
Eau par différence	3,56 »

Cette analyse montre que l'acide en question est de bonne qualité, mais il ne représente pas la meilleure qualité qu'on puisse trouver dans le commerce. L'auteur a eu l'occasion d'examiner des acides mixtes contenant encore moins d'eau et d'acide nitreux, tandis que la teneur en acide nitrique était plus forte, ce qui permettait d'obtenir un rendement beaucoup plus élevé en nitroglycérine. Et le fabricant de matières explosives, ayant pu constater ce fait, n'aura plus recours à un acide mixte de qualité moins bonne. La meilleure qualité que l'auteur ait jamais eu l'occasion d'analyser avait la composition suivante.

Acidité totale	96,267 %
Acides d'azote totaux	36,257 »
Acide nitrique	36,18 »
Acide nitreux	0,077 »
Résidu solide	0,05 »
Eau par différence	2,68 »

L'acide ayant cette compositiou constitue un produit commercial aux Etats-Unis, tel qu'on le prépare pour les fabriques de matières explosives de ce pays. A supposer que les données d'Oscar Guttmann aient encore toute leur valeur, les fabriques européennes ne sont pas encore aussi exigeantes. Dans la dernière édition du *Manuel de Muspratt*, Oscar Guttmann, en décrivant les matières explosives, indique que l'acide mixte destiné à la préparation de coton-poudre, est composé de 1 partie d'acide nitrique et de 3 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration. Selon ce même auteur, on emploie pour la fabrication de la nitroglycérine, dans les meilleurs établissements modernes, un mélange composé de 300 parties d'acide nitrique à 95 % de monohydrate environ, et de 500 parties d'acide sulfurique à 96 % de monohydrate environ. Mais il est probable que, depuis les cinq années que date cette publication, les exigences des établissements européens sont plus grandes et analogues aux exigences américaines. L'acide mixte, employé en Amérique, est préparé au moyen d'acide nitrique au maximum de concentration, d'acide sulfurique et d'acide sulfurique fumant. C'est ainsi que la meilleure qualité dont la composition a été indiquée plus haut, peut être préparée en mélangeant

Acide nitrique à 92 %	39,53 kilogrammes
Acide sulfurique fumant = 2,9 % SO^3 libre	60,46 »
Total	99,99 kilogrammes

Mais lorsque ce mélange est fait avec de l'acide contenant trop d'eau, il peut se former, grâce à la forte élévation de température, de l'acide nitreux en quantité suffisante pour dépasser le maximum admis. Tandis qu'il est relativement aisé de débarrasser l'acide nitrique de l'acide nitreux, il n'est guère possible d'éliminer l'acide nitreux de l'acide mixte.

Dans la préparation d'acide nitrique, il faut veiller, en tout premier lieu, à ce que cet acide ne distille que tel quel, c'est-à-dire à l'état non décomposé. Déjà à la température d'ébullition et à la pression ordinaire, il y a décomposition en acide nitreux, oxygène et eau, conformément à l'équation



$$\begin{matrix} HAzO^3 \\ HAzO^3 \end{matrix} \longrightarrow Az^2O^3 + O^2 + H^2O.$$

Volney (1) a construit une table très intéressante, table qui tient compte de ces faits et de la température. Selon cet auteur, les quantités d'acide nitrique décomposé s'élèvent :

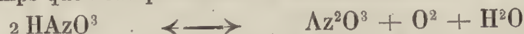
à 86° à	9,53 %	à 190° à	49,34 %
» 100° »	11,77 »	» 220° »	72,07 »
» 130° »	18,79 »	» 250° »	93,03 »
» 160° »	28,96 »	» 256° »	100,00 »

Cette décomposition est de la plus haute importance pour la fabrication de l'acide nitrique, mais, malheureusement, il n'en a pas été suffisamment tenu compte jusqu'ici dans la littérature chimique. Il est clair que par suite de cette dissociation, un acide à 100 % ne peut être obtenu par distillation à la pression ordinaire (sauf par refroidissement fractionné) ; l'acide obtenu sera d'autant plus dilué que la cornue sera surchauffée davantage, Mais, en ayant recours à du salpêtre desséché et à de l'acide sulfurique monohydraté, on ne peut éviter cet inconvénient, puisque l'eau de dissociation diluera toujours le distillat. Lorsqu'on obtient donc, en surchauffant, un acide dilué, on aura un autre inconvénient, en ce sens que les oxydes d'azote qui s'échappent peuvent donner, sous l'action de l'air en excès et d'eau, de l'acide dilué, d'une manière relativement aisée, mais jamais de l'acide nitrique fortement concentré. Il s'en suit que le rendement en acide nitrique fortement concentré est en raison directe de la température à laquelle on opère la distillation, tandis que le rendement total dépend de l'état des appareils de condensation et des appareils de régénération des oxydes d'azote.

Mais en surchauffant trop fortement le contenu des cornues, en distillant trop rapidement, on ne peut jamais obtenir de l'acide fortement concentré.

A première vue, il semble absurde de parler d'une surchauffe de l'acide nitrique à son point de distillation, attendu que les gaz, produits pendant une distillation à la pression ordinaire, peuvent librement s'échapper pour se réunir dans les appareils de condensation. C'est ainsi qu'on n'aurait jamais l'idée de parler d'une surchauffe de l'eau pendant l'ébullition en chaudière ouverte. Mais les choses ne se passent pas ici de la même manière. Il ne faut pas perdre de vue que les hydrates de l'acide nitrique ont des points d'ébullition plus élevés que l'acide nitrique anhydre ($HAzO^3$). Tandis que ce dernier a un point d'ébullition de 86°, l'hydrate $HAzO^3 + 32\ \%\ H^2O$ distille à 122°,5. En apportant une nouvelle quantité de chaleur à l'acide anhydre $HAzO^3$ tranformé à l'état de vapeurs, on accélère la dissociation, suivant la table copiée plus haut, et on peut atteindre le point où il ne distille que l'hydrate $HAzO^3 + 32\ \%\ H^2O$ à 122°,5, où on n'obtient plus de l'acide concentré. Comme la chaleur de formation des hydrates supérieurs est plus élevée que celle de l'acide anhydre, ces hydrates se produisent d'autant plus rapidement que le contenu des cornues est chauffé plus rapidement. Le degré de la transformation est déterminé par la loi de l'action des masses et par les constantes thermochimiques, qui ont été calculées notamment (2). Donc, en chauffant rapidement, le point d'ébullition de l'acide qui distille s'élève, et on obtient de l'acide hydraté. Lorsqu'on a recours à du salpêtre humide et à de l'acide sulfurique dilué, on peut obtenir *en chauffant lentement*, de l'acide au maximum de concentration, parce que la chaleur de réaction du bisulfate hydraté est plus élevée que celle de l'acide nitrique hydraté, aussi longtemps qu'on ne dépasse pas certaines températures.

Dans la préparation d'acide nitrique, au maximum de concentration, il faut tenir compte de ces faits éminemment intéressants. Une idée qui vient tout naturellement à l'esprit pour éviter la décomposition des vapeurs nitreuses qui se forment et pour maintenir le point d'ébullition aussi bas que possible, est l'emploi du vide. Déjà en 1891, Lunge avait fait un essai de laboratoire consistant à distiller l'acide nitrique dans le vide, et il avait montré que ce moyen permettait d'obtenir de l'acide nitrique très concentré et pauvre en acide nitreux. Quelque temps après, Valentiner (3) avait pris un brevet ayant pour objet le même procédé, qui, pendant un certain temps, jouissait d'une grande vogue. Cependant l'outillage présentait de sérieuses difficultés, de sorte qu'il a paru désirable de trouver des méthodes permettant d'arriver au même résultat, mais à la pression ordinaire. Comme le produit de la décomposition spontanée de vapeurs d'acide nitrique est composé d'oxygène, d'oxydes d'azote et d'eau, la réaction doit être retardée par l'introduction d'oxygène atmosphérique dans la cornue. De la même manière, on peut éviter une décomposition de vapeurs d'acide nitrique anhydre, lorsqu'il y a dans la cornue une quantité d'eau suffisante, de manière que le bisulfate hydraté qui se forme n'absorbe plus l'eau provenant de la dissociation de vapeurs d'acide nitrique ; par là, on obtient l'état l'équilibre. Il y a décomposition, aussi longtemps que l'eau provenant de la dissociation :



$$2\,HAzO^3 \longleftrightarrow Az^2O^3 + O^2 + H^2O$$

est éliminée au système, par formation de bisulfate hydraté ou d'acide nitrique hydraté.

Au contraire de l'opinion émise dans le manuel de Lunge, à savoir qu'on obtient l'acide nitrique au maximum de concentration en partant de salpêtre desséché et d'acide sulfurique au maximum de concentration, il est nécessaire, pour arriver à ce résultat et avoir un bon rendement, d'avoir recours à un acide sulfurique contenant une certaine quantité d'eau, soit environ 8 %. Il en est de même lorsqu'on redistille un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. En mélangeant, par exemple, un acide nitrique avec une quantité telle d'acide sulfurique anhydre que le mélange à distiller soit composé de $HAzO^3$ et de H^2SO^4, sans la moindre quantité d'eau, on ne pourra jamais obtenir, en distillant à la pression ordinaire, un acide nitrique à 100 %, avec un rendement de 100 %. L'acide sulfurique résiduaire enlève au mélange gazeux qui se dissocie, de l'eau et celle-ci est employée à la formation d'hydrate, de sorte qu'il distille un acide nitrique, mélangé d'oxygène et d'oxydes d'azote.

(1) *Chem. Zentralbl.*, **1898**, II, 407.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, **1898**, XIV, 207 ; Compt. rend., **1898**, CXXVII, 83.
(3) Brevet allemand 63207. *Chem. Ztg.*, **1892**, XVI, 1476.

Pour rendre plus claires ces différentes données, voici quelques essais industriels faits par l'auteur. 2250 kilogrammes de salpêtre de Chili desséché à 95 % ont été distillés dans l'espace de 24 heures, avec 2250 kilogrammes d'acide sulfurique à 100 %. Il a été obtenu :

Acide nitrique à 90,44 % (0,15 % $HAzO^2$) . . . . . . 796,5 kilogrammes
» » à 91,98 % (1,09 % $HAzO^2$) . . . . . . 123,0 »

Par régénération des oxydes d'azote

Acide nitrique à 76,40 % (0,029 % $HAzO^2$) . . . . 468,0 kilogrammes

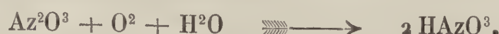
En redistillant un acide mixte composé de 60-61 % d'acide sulfurique et de 36,82 % d'acide nitrique, on a obtenu un acide nitrique ayant, en moyenne, une teneur de 90 %.

Comme toute réaction chimique nécessite un certain temps, et que la réaction (à l'état de vapeurs)



$$2\,HAzO^3 \longrightarrow Az^2O^3 + O^2 + H^2O$$

dépend de la durée, il est avantageux de refroidir aussi rapidement que possible les vapeurs sortant de la cornue à une température à laquelle à lieu l'équation



$$Az^2O^3 + O^2 + H^2O \longrightarrow 2\,HAzO^3.$$

Il faut éviter un refroidissement brusque, parce que l'acide condensé doit être traité, tiède encore, par un courant d'air, pour éliminer les oxydes d'azote. En résumé, donc, pour obtenir l'acide nitrique au maximum de concentration, en même temps qu'un bon rendement, il faut maintenir les conditions suivantes : 1° La température de distillation doit être aussi basse que possible ; 2° le contenu des cornues ne doit pas être surchauffé ; 3° il faut chauffer très lentement, de manière à éviter toute surchauffe ; 4° Il faut avoir recours à l'acide sulfurique à environ 92 % ; 5° l'introduction d'air atmosphérique dans la cornue augmente le rendement en acide concentré ; 6° il est avantageux de refroidir rapidement les gaz qui distillent.

Pour chasser l'acide nitrique et pour former du bisulfate exempt, autant que possible, de nitrate et de nitrite, il est nécessaire de chauffer le contenu des cornues plus fortement, vers la fin de la période de distillation proprement dite. La température la plus favorable, pour obtenir du bisulfate fluide, est de 160-170°, tandis que, pour chasser presque complètement les combinaisons azotées, il faut des températures supérieures au point d'ébullition de l'acide sulfurique. Même à 250°, il en reste des quantités non négligeables. A première vue, il semble avantageux d'employer, pour la décomposition du salpêtre, assez d'acide sulfurique pour qu'il y ait de l'acide sulfurique libre, après la formation de bisulfate.

On pourrait croire qu'on obtient, de cette manière, et du bisultate fluide et un déplacement plus rapide des combinaisons azotées. La première supposition se réalise, mais le résidu des cornues retient, en employant un excès d'acide sulfurique, des combinaisons azotées en plus forte proportion, même que lorsqu'on a recours, pour la formation de bisulfate, à la quantité théorique d'acide sulfurique ou à une quantité de quelques unités % plus faible. *Ce fait étrange peut être contrôlé par une expérience* de laboratoire, en distillant un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés.

Des expériences de ce genre, concordant parfaitement avec celles de l'auteur, ont été faites par Adolf Rose (1), il y a bien longtemps déjà, mais elles paraissent même tombées dans l'oubli. Avant Rose même, Barruel (2), en 1836, et Wackenvoder, après lui, avaient attiré l'attention sur ce fait.

Lorsqu'on distille un mélange d'acide sulfurique pur et d'acide nitrique pur, il passe d'abord un acide nitrique concentré, puis un acide plus dilué. Vient ensuite un mélange d'acide sulfurique et nitrique, et finalement il distille de l'acide sulfurique parfaitement pur, sans la moindre trace de combinaisons azotées. En chauffant plus fortement encore, l'acide sulfurique qui distille est de nouveau souillé par la présence d'oxyde d'azote.

Le résidu des cornues présente une coloration jaunâtre, et, mélangé avec de l'eau, il met en liberté du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en oxydes d'azote supérieurs colorés en brun. A. Rose a prouvé que les gaz qui se dégagent lorsqu'on dilue le résidu, ne renferment pas la moindre trace d'acide nitrique ou d'acide nitreux, mais que l'oxyde AzO, agissant comme base, est combiné à l'acide sulfurique, de sorte qu'en distillant l'acide nitrique, il y a une dissociation allant jusqu'à AzO. On trouve dans Muspratt (3) le passage suivant : un petit excès d'acide sulfurique présente l'avantage de donner au bisulfate résiduaire un certain degré de fluidité, sans en diminuer la valeur pour certains usages. Cette assertion n'est pas exacte et les inconvénients qui se manifestent sont même si grands que, pratiquement, on doit éviter tout excès d'acide sulfurique, en en employant de préférence quelques unités % de moins que la quantité nécessaire à la formation de bisulfate.

---

(1) *Poggendorff's Ann.*, **1840**, L, 161.

(2) Barruel, dont il est ici question, est Ernest, fils de J. B. Barruel, membre de l'académie de médecine. Né le 5 octobre 1806, il mourut en 1869. Préparateur de chimie sous les ordres de son père, à la Faculté de médecine pendant 12 ans, puis répétiteur de chimie à l'Ecole pratique, expert devant les tribunaux, il put grâce à ses connaissances étendues, mettre sur pied la fabrication industrielle du Blanc de zinc et des couleurs à base de zinc. Sans Ernest Barruel, il aurait été impossible à J. Leclaire, qui n'était nullement chimiste, de mener à bien l'introduction et l'application en France des produits à base de zinc pour remplacer avantageusement la céruse et les couleurs à base de plomb. Ernest Barruel qui était pharmacien est encore l'auteur d'un grand nombre de travaux importants qui portaient le cachet des chimistes de cette époque. Une statue en zinc était donc bien suffisante pour reconnaître le mérite de J. Leclaire dans la substitution du zinc au plomb. (N. D. L. R.).

3) *Muspratt's Chemie*, 4e édit., vol. VII, p. 624.

Le bisulfate obtenu est presqu'entièrement utilisé à la fabrication d'acide chlorhydrique et, lorsqu'on emploie un excès d'acide sulfurique, il est tellement hygroscopique qu'il est impossible de le magasiner, parce qu'il se liquéfie. Il doit être moulu, mélangé avec du sel, chauffé au rouge, ce qui détermine la formation de sulfate neutre et la mise en liberté d'acide chlorhydrique. Or, le broyage d'un bisulfate contenant un excès d'acide sulfurique, que l'opération soit faite dans un désintégrateur, dans un moulin à balles ou dans tout autre moulin mécanique, fait que les appareils s'encrassent rapidement et deviennent impropres à travailler. En troisième lieu, il y a, déjà en mélangeant, à froid, un bisulfate de ce genre avec du sel, dégagement d'acide chlorhydrique, ce qui incommode les ouvriers et diminue le rendement. Au point de vue pratique donc, l'emploi d'un excès d'acide sulfurique ne présente que des inconvénients, mais aucun avantage. Les essais industriels suivants, faits par l'auteur, montrent avec quelle avidité les dernières traces de combinaisons azotées restent même dans le bisulfate exempt d'un excès d'acide sulfurique. Sur un total de 10 058 kilogrammes d'acide produit, il y avait : 8334 kilogrammes d'acide très concentré (90-94 %), 576 d'acide obtenu par régénération des oxydes d'azote (75 %), 148 kilogrammes d'acide recueilli à 160-230° (34,7 %).

Même les moindres traces de combinaisons azotées dans le bisulfate destiné à la fabrication d'acide chlorhydrique font que cet acide contient du chlore. Par suite de l'action catalytique des oxydes d'azote au contact de l'air et de l'acide chlorhydrique, la teneur en chlore de l'acide chlorhydrique augmente de plus en plus pendant le magasinage, et elle peut atteindre jusqu'à un 1/2 % dans un acide à 20° Bé. Or, pour un très grand nombre de cas, notamment pour la fabrication de matières colorantes, un acide de ce genre n'a aucune valeur.

Lorsqu'on chauffe le contenu des cornues à des températures plus élevées, pour chasser les dernières portions d'acide nitrique, il se produit encore un autre phénomène dont il n'a pas été question jusqu'ici. A 150° environ, la masse mousse brusquement, par suite de la mise en liberté d'oxydes d'azote et d'eau d'hydratation jusqu'alors chimiquement combinée au bisulfate. La réaction est également vive, qu'on ait chauffé un mélange de salpêtre desséché et d'acide sulfurique monohydraté, ou qu'on ait employé un mélange de salpêtre humide et d'acide sulfurique à 92 % ; dans le premier cas, il y a formation d'hydrate de bisulfate, par absorption d'eau provenant de gaz d'acide nitrique dissociés. En continuant à chauffer, on n'obtient plus évidemment, par condensation, que de l'acide nitrique dilué exclusivement, qui doit être recueilli à part (35-38 %). La mousse produite par le bisulfate est un des plus grands inconvénients dans la fabrication de l'acide nitrique et jusqu'à présent on n'a trouvé aucun moyen pour l'en empêcher. La seule voie, pour neutraliser les effets de la mousse, consiste à employer des cornues suffisamment grandes et à ne les remplir qu'au tiers environ. Les tuyaux de dégorgement doivent avoir un diamètre assez grand pour laisser passer les gaz qui se dégagent brusquement.

Quelques mots encore sur les effets produits par les impuretés du salpêtre et de l'acide sulfurique. Le salpêtre, tel qu'on l'emploie à la préparation d'acide nitrique, contient quelques unités % de chlorure de sodium et une proportion plus ou moins forte de combinaisons iodées. L'acide sulfurique employé peut renfermer de l'arsenic et des combinaisons de sélénium. Lorsqu'on mélange du salpêtre contenant du chlorure du sodium avec de l'acide sulfurique, il y a dégagement de chlore et de chlorure de nitrosyle. La formation de AzO^2Cl, qui s'échappe à l'état de gaz et qui ne peut plus être régénéré sous forme d'acide nitrique, de même que la formation de chlore déterminent des pertes en acide nitrique, pertes qui ne sont point négligeables. Les combinaisons iodées que renferme le salpêtre font que l'acide nitrique produit a une coloration jaunâtre, même lorsqu'il est entièrement exempt d'oxydes d'azote. Bien que la majeure partie d'iode reste dans le bisulfate contenu dans les cornues sous forme d'iodate de sodium, les faibles vapeurs d'iode, provenant de la décomposition de l'iodate à une température plus élevée, suffisent néanmoins pour provoquer la coloration jaunâtre en question. L'iodate qui reste dans le bisulfate est, à son tour, cause de la production d'un acide chlorhydrique contenant de l'iode, lorqu'évidemment en emploie du bisulfate à cette fabrication.

Les acides sélénieux et arsénieux contenus dans l'acide sulfurique employé se transforment, dans la cornue à acide nitrique, en acides sélénique et arsénique non volatils, et il n'en passe rien dans l'acide nitrique produit. Mais ces corps ont des effets désagréables, lorsqu'on emploie le bisulfate à la fabrication d'acide chlorhydrique, car tous deux passent dans ce dernier.

C'est à tort qu'on considère exclusivement le fer comme cause de la coloration jaune que présente l'acide chlorhydrique industriel. Déjà en diluant avec de l'eau, on peut précipiter, dans l'acide chlorhydrique industriel d'un brun-rouge (premier produit de condensation), de l'acide sélénieux brun rouge amorphe. Il y a lieu de rappeler encore — fait qui a été signalé déjà par d'autres auteurs — que l'acide chlorhydrique sélénifère attaque le cuivre, tandis que l'acide pur est sans action aucune sur ce métal. Le sélénium joue le rôle d'un agent catalyseur.

Condensation de l'acide nitrique. Conformément à ce qui a été dit antérieurement, les cornues à acide nitrique laissent échapper un mélange d'acide nitrique hydraté et d'acide anhydre, en même temps que des oxydes d'azote, de l'oxygène, du chlore, du chlorure de nitrosyle et des traces d'iode. L'acide nitrique hydraté, à point d'ébullition plus élevé que l'acide anhydre, se condensera évidemment en premier lieu, l'acide monohydraté ne viendra qu'après.

Par refroidissement fractionné, il sera donc possible d'obtenir des acides de concentrations différentes et ce fait est important surtout là où il est nécessaire d'avoir de l'acide nitrique au maximum de concentration, en vue de la préparation d'acides pour nitrations. Le premier produit condensé dilué peut être recueilli séparément et employé à d'autres usages.

Sur la préparation de l'acide nitrique.

Par **M. O. Guttmann.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 934.)

Dans l'article précédent, Winteler demande si les exigences des établissements européens, en ce qui concerne l'acide mixte pour la fabrication de la nitroglycérine, sont aussi grandes que celles des établissements américains. J'y réponds affirmativement et tout ce que j'ai dit dans la dernière édition du traité de Muspratt, à l'article « explosifs », est exact aujourd'hui encore. Dans l'acide mixte du commerce qu'il a examiné et qui renferme 34,18 °/₀ d'acide nitrique, Winteler a trouvé 0,137 °/₀ d'acide nitreux, ce qui correspond à 0,400 °/₀ d'acide nitreux contenu dans l'acide nitrique employé à la préparation de l'acide mixte. Lorsque, d'après Lunge, on mélange le peroxyde d'azote avec de l'acide sulfurique concentré, le peroxyde d'azote se transforme en molécules égales d'acide nitrique et d'acide nitrosylsulfurique, de sorte que les 0,400 °/₀ $HAzO^2$ correspondent à une teneur de 0,783 °/₀ Az^2O^4 dans l'acide nitrique. J'ai dit, dans le traité de Muspratt, que la teneur en peroxyde d'azote peut s'élever à 1 °/₀ tout au plus. Dans les *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* de Lunge ouvrage publié en 1905, j'ai dit que, dans un très grand nombre de fabriques, cette teneur ne doit pas dépasser 0,75 °/₀. Il semble donc que les exigences européennes sont, en général, identiques aux exigences américaines. Soit dit en passant, les 3,56 °/₀ d'eau proviennent exclusivement de l'acide nitrique, vu que l'acide sulfurique est mélangé avec de l'acide sulfurique fumant. On a donc employé un acide nitrique à 9,60 °/₀ et une teneur de 0,783 Az^2O^4 n'est nullement exagérée pour un acide aussi faible.

D'après Winteler, les établissements européens seraient également moins exigeants, au point de vue de la force des acides mixtes. Dans mes écrits et dans mes conférences, j'ai souvent répété qu'en dépassant une certaine force, les acides nitrique et sulfurique n'exercent aucune influence bien appréciable ni sur la qualité de la nitroglycérine ni sur le rendement. Ceci est exact aujourd'hui encore, bien que certaines fabriques soient d'un avis contraire. Du reste, à l'heure actuelle, on est déjà à même de produire exclusivement de l'acide nitrique contenant jusqu'à 96,5 °/₀ d'acide monohydraté, et, en employant un acide de ce genre, ce qui arrive fréquemment, l'acide mixte ne diffère guère de celui du commerce examiné par Winteler. En Amérique aussi, toutes les fabriques n'utilisent pas un acide mixte préparé au moyen d'acide sulfurique fumant, tandis qu'en Europe semblable acide mixte est régulièrement fourni à certains établissements. Le rendement théorique, en partant de 100 parties de glycérine, serait de 246,74 p. de nitroglycérine, mais on sait que le rendement réel est de 10 °/₀ au moins plus faible. Les circonstances qui déterminent cette différence sont si nombreuses qu'en employant un acide nitrique plus concentré ou plus pauvre en acide nitreux, on ne changerait pas grand' chose. Comme preuve, on peut citer la poudrerie royale de Waltham Abbey qui permet l'emploi d'un acide contenant jusqu'à 1,5 °/₀ $HAzO^2$, et là le rendement en nitroglycérine ne le cède en rien à celui des meilleurs établissements du monde.

Je suis, en général, d'accord avec l'article de Winteler et je le considère comme une contribution très précieuse à l'explication de phénomènes qui ont lieu pendant la distillation de l'acide nitrique, mais je crois devoir y relever quelques erreurs. L'influence de la température sur la concentration de l'acide est surveillée avec les plus grands soins dans les fabriques qui travaillent avec les appareils de mon système, et on y obtient 95 °/₀ d'acide total à l'état d'acide à 96 °/₀ et au delà. C'est à bon droit que Winteler signale qu'on arrive encore à ce bon rendement, en employant un acide sulfurique contenant 8 °/₀ d'eau, et, comme preuve, je citerai une de mes publications antérieures (1), dans laquelle j'ai réuni les résultats obtenus, pendant une année, dans un grand établissement gouvernemental. Celui-ci utilise un mélange d'acides résiduaires et d'acide sulfurique à 9,701 °/₀ d'eau, et il obtient néanmoins exclusivement de l'acide nitrique contenant 96,5 °/₀ d'acide monohydraté et, en moyenne, 1 °/₀ d'acide nitreux. Mais il est certain qu'on peut arriver aux mêmes bons rendements avec du salpêtre du Chili desséché et de l'acide sulfurique aussi concentré que possible. Il n'est évidemment pas question d'acide sulfurique à 100 °/₀, mais d'acide usuel à 96-97 °/₀.

Un petit excès d'acide sulfurique, dans la préparation d'acide nitrique, ne présente pas les inconvénients que signale Winteler. L'avantage de la consistance fluide du bisulfate est très grand. D'autre part, l'excès d'acide sulfurique ne doit pas être assez grand pour être un empêchement au magasinage. Il n'est nullement nécessaire de broyer le bisulfate pour pouvoir l'employer à la fabrication d'acide chlorhydrique ; par des moyens simples, on peut l'obtenir, au sortir de la cornue à acide sulfurique, à l'état granuleux, et qui permet de l'introduire aussitôt dans les appareils à acide chlorhydrique. Il n'est nullement nécessaire de faire le mélange en dehors de ces appareils et même, si cela se faisait, les ouvriers ne seraient pas incommodés, comme le craint Winteler.

Lorsqu'on dispose de cornues bien construites et qu'on surveille un peu attentivement la distillation, on peut tenir la mousse du bisulfate dans des limites assez étroites. D'autre part, il n'est pas nécessaire de recueillir l'acide nitrique par fractions, de bons appareils fournissant exclusivement de l'acide très concentré.

(1) *Chem. Trade Journ.*, **1900**, n° 720.

Préparation d'acide nitrique pour explosifs.

Par **M. F. Winteler.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 1010.)

M. O. Guttmann (1) a bien voulu compléter mes indications sur la composition de mélanges de nitration, tels qu'ils sont employés dans les établissements européens. Il ne serait donc pas exact que les exigences des fabriques européennes soient moins grandes que celles des fabriques américaines. Dans ces dernières, on craint surtout l'action oxydante nuisible des oxydes d'azote inférieurs dans l'acide nitrique et on y stipule, comme je l'ai dit, que le mélange de nitration ne doit pas dépasser une teneur maxima de 0,1 % d'acide nitreux. Mon opinion ne semble pas être aussi peu fondée, car Guttmann cite le cas de la poudrerie royale de Waltham Abbey qui admet la présence même de 1,5 % d'acide nitreux dans l'acide nitrique employé, et le rendement en nitroglycérine y serait aussi élevé que dans les meilleurs fabriques du monde. Ces données, citées par le célèbre spécialiste en la matière qu'est Guttmann, trouveront un écho surtout en Amérique, parce que là la teneur en acide nitreux joue un rôle peut-être trop grand, ce qui force les fabriques d'acide nitrique à observer les précautions les plus minutieuses, afin que la teneur en acide nitreux ne dépasse pas le maximum admis. Il est permis d'admettre que les fabriques d'explosifs d'Amérique seraient moins exigeantes si elles devaient préparer elles-mêmes l'acide nitrique dont elles ont besoin. Comme le dit Guttmann à la page 635 de la chimie de Muspratt, les avis relatifs à l'action nuisible de l'acide hyponitreux sont partagés. Tandisque les uns admettent que cet acide peut déterminer la décomposition de la nitroglycérine, par suite de la facilité avec laquelle il peut s'oxyder, les autres estiment qu'il n'en est rien et que l'acide en question n'exerce aucune action nuisible. Beaucoup de fabriques de matières explosives, comme celle de Waltham Abbey, par exemple, préparent elles-mêmes l'acide nitrique et, dans ce cas, la teneur en acide nitreux rentre dans les questions d'ordre économique, de sorte que là on est porté à considérer avec moins d'attention l'action nuisible exercée par l'acide hyponitreux. Cependant la « Westphälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt-Ges » à Haltern est un peu plus exigeante que la poudrerie de Waltham Abbey. L'acide nitrique que lui fournissent les usines de Griesheim à Küppersteg, ne doit pas renfermer plus de 0,6 % Az^2O^4. Il contient, en moyenne, 91,61 % d'acide monohydraté et 0,55 % Az^2O^4, sa densité est de 48,12° B^6. L'acide mixte, préparé pour une charge de 225 kilogrammes de glycérine, est composé de 630 kilogrammes d'acide nitrique en question et de 1098 kilogrammes d'acide sulfurique à 97 %. La teneur en Az^2O^4, déterminée par titrage avec le permanganate, est de 0,3 % à peu près, donc beaucoup inférieure à la limite admise par Guttmann. La densité de cet acide mixte est de 1,780 = 62,2° Bé ; il est composé de 32,5 % $HAzO^3$ et de 61,7 % H^2SO^4.

Ces conditions correspondent aux données indiquées par C. Haeussermann (*Muspratt*, vol. VII, p. 686) Cet auteur dit : « A l'heure actuelle on n'emploie, pour la fabrication de coton poudre et de nitroglycérine, que de l'acide renfermant tout au plus 0,5 % d'oxydes d'azote inférieurs, calculés en bioxyde d'azote, exempt de chlore et d'acide sulfurique, volatil sans laisser de résidu ».

A l'aide de l'analyse, faite par moi, d'un acide mixte de provenance américaine, Guttmann a calculé que, pour préparer cet acide, on a employé un acide nitrique renfermant 0,783 % Az^2O^4. Ici Guttmann se trompe, parce que avec un acide de ce genre on ne pouvait jamais préparer un acide mixte ne contenant que, 0,137 % $HAzO^2$ = 0,2 % Az^2O^4. La supposition de Guttmann, qu'il a été fait usage d'un acide nitrique à 0,4 % $HAzO^2$ pour préparer l'acide mixte examiné à 34,18 % d'acide nitrique et contenant 0,137 % $HAzO^2$, cette supposition ne serait exacte que si la teneur de 0,4 % $HAzO^2$ restait inaltérée pendant le mélange. Mais c'est un fait connu que la teneur en oxydes d'azote inférieurs augmente pendant cette opération, d'une part, par suite de la chaleur de réaction, d'autre part, par suite de l'action réductrice des impuretés de l'acide sulfurique, comme l'acide arsénieux, le sulfate ferreux, les matières organiques, l'acide sulfureux, etc. Il a été dit plus haut qu'on a préparé un acide mixte à 0,3 % Az^2O^4 en partant d'un acide nitrique à 0,55 % Az^2O^4. Or, d'après le calcul de Guttmann, cette teneur devrait correspondre à un acide nitrique à 0,9 % Az^2O^4.

Cette manière de calculer donne une différence plus grande encore, lorsque l'acide mixte renferme, en outre, de petites quantités d'oxydes d'azote inférieurs. Pour préparer un acide mixte contenant 36 % $HAzO^3$, j'ai employé pour ne citer qu'un exemple, un acide nitrique à 92 % et contenant 0,075 % $HAzO^2$; l'acide mixte obtenu renfermait, malgré une bonne réfrigération, 0,077 % $HAzO^2$, c'est-à-dire une quantité sensiblement égale à celle de l'acide nitrique employé. La conclusion de Guttmann que, pour préparer l'acide mixte américain on a employé un acide nitrique à 0,78 % Az^2O^4, ne tient pas debout !

En ce qui concerne la force des acides mixtes, il paraît que l'Amérique l'emporte de nouveau sur les établissements européens. L'acide mixte employé à Haltern renferme 4,8 % d'eau et 33,5 % $HAzO^3$, tandis que les deux acides américains dont j'ai indiqué la composition contiennent respectivement 34,18 % $HAzO^3$ = 3,56 % d'eau et 36,18 % $HAzO^3$ = 2,68 % d'eau. Or, Guttmann est d'avis qu'en dépassant une certaine teneur en acide nitrique et en acide sulfurique, un excès n'a pas une bien grande influence ni sur la qualité de la glycérine ni sur son rendement, bien qu'il existe des fabriques qui sont d'opinion contraire. Les opinions diverses des différentes fabriques s'expliquent par le fait que la qualité de la glycérine employée n'est pas toujours la même, tandis qu'une teneur plus forte en acide nitrique et partant une teneur plus faible en eau déterminent nécessairement, avec la même glycérine, des rendements plus élevés. Le procédé à l'acétine, employé encore souvent à l'essai de la glycérine, donne lieu à des erreurs et les résultats trouvés sont de 10-15 % trop faibles ; de même, le

(1) Voir article précédent.

procédé de l'oxydation n'est pas applicable, par suite de l'action désavantageuse exercée par les matières organiques étrangères. Les résultats les plus exacts sont obtenus par la méthode de la distillation. Lorsqu'on a affaire à une seule et même glycériue, on obtient, par exemple, avec un acide mixte à 33,2 % $HAzO^3$ et à 61,95 % H^2SO^4 et avec 100 parties de glycérine, 205-209 parties de nitroglycérine. Avec l'acide de Haltern, dont il a été question plus haut, c'est-à-dire contenant 33,5 % $HAzO^3$ et 61,7 % H^2SO^4, on obtient 209-212 parties de nitroglycérine, c'est à-dire un rendement de 1,6 % inférieur. Il suffit de réfléchir un peu, pour voir qu'un excès d'acide nitrique dans l'acide mixte employé doit être très avantageux. Théoriquement, pour nitrer une charge de 225 kilogrammes de glycérine à 97 %, 455 kilogrammes d'acide nitrique monohydraté sont suffisants. Pratiquement, on emploie, dans les établissements de la Westphälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges. un acide mixte contenant 579 kilogrammes d'acide nitrique monohydraté. Même si l'on obtenait un rendement théorique, il resterait dans l'acide résiduaire 124 kilogrammes d'acide monohydraté, soit 21 % de l'acide employé. Mais supposons qu'on n'obtienne qu'un rendement de 90 % environ, en partant d'un acide mixte à 33,5 % $HAzO^3$ et 4,8 % d'eau, on retrouve dans l'acide résiduaire 169 kilogrammes $HAzO^3$, c'est-à-dire 28,3 % de l'acide primitivement employé. Il en résulte qu'une augmentation de 1 % d'acide utilisable dans le mélange de nitration correspond à 1,3 % d'acide nitrique, qu'on pourrait employer à augmenter la concentration d'un nouveau mélange acide. Mais il y a encore deux autres avantages. On utilise moins d'acide sulfurique et on est à même de nitrer une plus grande quantité de glycérine, par suite de la dilution moindre par l'eau.

Je voudrais aborder un point encore. Guttmann dit que l'emploi d'un petit excès d'acide sulfurique ne présente pas les inconvénients que j'ai signalés dans un précédent travail [1]. L'avantage d'un bisulfate fluide serait très grand, avantage que je n'aperçois pas bien clairement. Mais le bisulfate doit être chauffé à une température supérieure à 200°, pour céder les dernières traces d'acide nitrique ; or, à cette température, il est presqu'aussi fluide que l'eau, sans qu'il y ait un excès d'acide sulfurique en présence. Il se peut que Guttmann ait en vue le cas où l'on travaillait avec des cornues superposées (procédé Uebel). Ici, après avoir chassé la partie principale à l'état d'acide concentré, l'acide nitrique résiduaire, sous forme de distillat dilué, doit être distillé dans l'appareil inférieur. Le bisulfate doit être transvasé de l'appareil supérieur dans l'appareil inférieur, à une température aussi basse que possible, et cela au moment où l'acide dilué commence à distiller, ce qui a lieu à 120° environ. Malheureusement, un faible excès d'acide sulfurique est ici insuffisant pour maintenir la température de décharge à cette basse température ; on doit pousser, dans ce cas-ci également, la température à 160° environ. Mais alors la période d'écumage est déjà terminée et l'avantage cherché ne se manifeste pas. Je ne doute point que Guttmann parvienne à préparer uniquement de l'acide nitrique fortement concentré, sans avoir de l'acide dilué comme produit accessoire, en partant d'acide sulfurique à 92 % environ et de salpêtre humide. Selon les conditions locales, le bisulfate résiduaire a une valeur plus ou moins élevée, et là, où il n'est pas utilisé à la préparation d'acide chlorhydrique, il peut être considéré comme sans valeur. Aussi beaucoup de fabriques laissent-elles partir le bisulfate directement des cornues dans les eaux résiduaires. Dans ce cas, il est avantageux (et on sait qu'en Angleterre Guttmann travaille de cette manière) de laisser partir le bisulfate avant le départ de l'eau d'hydratation, et il serait inutile de vouloir distiller cette dernière en chauffant à haute température, uniquement pour obtenir les dernières traces d'acide nitrique à l'état d'acide dilué. On tient tout bonnement compte d'une perte de quelques unités pour cent d'acide nitrique, perte qui est largement compensée par une main-d'œuvre moindre, une économie de combustible et un travail plus intense des cornues, au point de vue de la production d'acide concentré. Mais le point sur lequel j'ai appuyé dans mes publications antérieures, c'était la préparation d'acide nitrique, avec emploi ultérieur du bisulfate à la fabrication d'acide chlorhydrique. Guttmann ne contestera pas ma manière de voir, à savoir qu'on obtienne alors toujours, en même temps, de l'acide nitrique dilué, car l'eau après avoir été introduite dans les cornues, doit être éliminée au système, que ce soit sous forme d'eau d'hydratation du bisulfate, que ce soit à l'état d'acide nitrique hydraté. Mais il est erroné de prétendre, comme le font les publications recommandant le système de condensation de Guttmann, qu'après la condensation de l'acide nitrique, l'eau s'échappe finalement de la cheminée, en même temps que le chlore ou le chlorure ne nitrosyle. Il est certain que la totalité de l'eau qui distille se combine, à l'état d'hydrate, à l'acide nitrique et qu'elle se condense, sous forme d'acide hydraté à point d'ébullition plus élevé, avant l'acide monohydraté à point d'ébullition de 86°. Du reste, cette constatation fait l'objet du brevet allemand 85042 pris par le Verein chemischer Fabriken de Mannheim. D'après ce brevet, on intercale entre l'appareil distillatoire et le condensateur, un déphlegmateur qu'on maintient à une température appropriée et par lequel l'acide dilué précipité retourne constamment dans l'appareil distillatoire. Guttmann prétend encore qu'il n'est pas nécessaire de broyer le bisulfate pour l'utiliser à la fabrication de l'acide chlorhydrique, Il est vrai qu'il rend le bisulfate granuleux, en lançant sur lui un jet de vapeur. Mais un produit ainsi obtenu ne peut être emmagasiné, notamment lorsqu'il faut compter avec la présence d'acide sulfurique en excès, et la plupart des fabriques préfèrent travailler de la manière indiquée par moi.

---

(1) Voir plus haut.

Sur la fabrication de l'acide nitrique à l'usine d'Ablon (1)

Par **M. E. Wolff.**

Dans tous les procédés employés actuellement pour la fabrication de l'acide nitrique, on décompose le nitrate de soude par l'acide sulfurique ; ces procédés diffèrent les uns des autres par la façon de condenser les vapeurs.

1° Dans un premier procédé, les vapeurs circulent dans une série de touries en grès superposées par deux, et dans lesquelles se fait la condensation.

2° Les vapeurs circulent dans des touries en grès, non plus superposées, mais placées les unes à côté des autres, et reliées toutes entre elles par la partie inférieure et par la partie supérieure. Les vapeurs se condensent dans chacune, le liquide s'écoule par le conduit collecteur inférieur dans une grande bonbonne où on le recueille.

3° On a cherché à remplacer (procédé Rohrmann) la série de touries par de gros tuyaux en grès pour augmenter la surface de refroidissement, et par conséquent faciliter la condensation.

Ces divers procédés ont l'inconvénient de donner un acide nitrique plus ou moins chargé de vapeurs nitreuses.

4° Un premier perfectionnement a été apporté par le procédé Valentiner, qui fait intervenir le vide dans les appareils pour faciliter la distillation, la produire à température plus basse, c'est-à-dire éviter la décomposition par la chaleur d'une certaine quantité d'acide nitrique. Parmi les avantages de ce procédé, le principal est d'obtenir un acide plus pur avec une diminution sensible dans la consommation du combustible. Malgré leurs avantages, les appareils Valentiner ne sont pas très répandus, à cause de leur fragilité. La pompe à vide est en grès, et d'un maniement très délicat.

Un autre inconvénient de ces diverses installations est la quantité de joints que nécessitent ces appareils ; quelle que soit la substance employée, ils s'attaquent très rapidement, fuient toujours plus ou moins, et doivent être réparés après chaque opération, d'où perte de temps. L'acide fort obtenu nécessite un traitement ultérieur pour le débarrasser en partie des vapeurs nitreuses qu'il contient.

Ce traitement est long, coûteux, et entraîne toujours des pertes. Lorsque la distillation de l'acide fort est terminée, il faut isoler l'acide faible qui passe et le retenir dans la première bonbonne, qui est munie d'un robinet.

Dans le procédé ordinaire (condensation avec les bonbonnes), on obtient par charge de 700 kilos de nitrate environ 400 à 425 kilos d'un acide nitrique marquant 48°3 Bé, et titrant de 93 à 94 °/₀ de AzO^3H, avec une teneur de Az^2O^4 variant de 1 à 1,50 °/₀ (après décoloration à l'air comprimé, en hiver, il est quelquefois difficile de descendre au-dessous de 2 °/₀) et 150 kilos d'acide faible d'un degré variant entre 40 et 50° Bé.

Dans les fabriques d'explosifs, et de nitro-glycérine en particulier, on tend à produire un acide nitrique au maximum de concentration qui augmente dans des proportions sensibles les rendements, et contenant le moins possible de composés oxygénés inférieurs de l'azote (Az^2O^3 et Az^2O^4). Or, comme je le disais plus haut, les procédés jusqu'ici employés (le Valentiner excepté) ne donnent que des acides plus ou moins chargés en Az^2O^4, qu'il est nécessaire d'éliminer. On y parvient quelque peu au prix d'un barbottage d'air comprimé occasionnant toujours des pertes, dues à l'entraînement de l'acide ; la récupération des vapeurs d'Az^2O^4 et Az^2O^3 est incomplète, d'où nouvelles pertes. Le courant d'air comprimé entraîne ainsi une diminution du titre de l'acide fort. Malgré ces inconvénients, ce blanchiment à l'air se fait toujours, parce que, dans la préparation de la nitro-glycérine, par exemple, la nitration pourrait devenir dangereuse avec un acide nitrique titrant plus de 2 °/₀ d'Az^2O^4.

On voit déjà, par ce qui précède, les avantages que présenterait le procédé permettant d'obtenir en une seule opération, et sans autre traitement un acide nitrique riche en monohydrate, et renfermant peu d'Az^2O^4.

Jusqu'à ces dernières années, et maintenant encore dans presque toutes les usines françaises, on fabrique l'acide nitrique par l'un des procédés cités plus haut.

5° Un perfectionnement important a été apporté par Skoglund, qui a fait breveter (*Brevet français*, n° 271,025 du 5 octobre **1897**) (2) un appareil permettant d'obtenir en un seul traitement un acide nitrique pour ainsi dire chimiquement pur au point de vue industriel.

L'acide obtenu par ce procédé a un titre toujours supérieur à 94 °/₀, et se rapprochant souvent de 95, avec une teneur en composés oxygénés inférieurs de l'azote calculée en Az^2O^3 inférieure à 0,10 °/₀, et quelquefois même inférieure à 0,05 °/₀.

La nouveauté consiste dans le système de condensation qui est tout différent de ceux employés jusqu'alors. De plus, cet acide à très faible teneur en Az^2O^3, s'obtient sans traitement aucun. La décoloration de l'acide et l'entraînement des vapeurs étrangères (Az^2O^3, Az^2O^4) qu'il renferme, se produit par les vapeurs nitriques elles-mêmes sortant de la cornue où se fait la réaction.

Outre cet avantage, l'appareil en a un autre, et qui n'est pas des moindres : c'est la suppression totale de l'acide faible produit, lequel rentre immédiatement en fabrication pour donner la quantité correspondante d'acide concentré.

Description de l'appareil Skoglund

L'appareil se compose de :

1° Une cornue en fonte où se fait la réaction ;

2° Une tour en poterie, remplie de matériaux inattaquables ;

(1) *Revue Industrielle de l'Est*, n° 744, avril **1906**.
(2) *Monit. Scient.*, **1905**, p. 747

3° Au-dessus de cette tour, un serpentin en plomb où se fera la condensation ;
4° Deux tours de queue semblables à la première, et chargées de retenir les vapeurs nitriques n'ayant pas été condensées.

1° *Cornue.* — La cornue peut être de forme quelconque. Il est cependant avantageux, pour la bonne marche de l'appareil, de l'avoir assez grande pour pouvoir traiter environ 1,500 kilos de nitrate de soude et la quantité correspondante d'acide sulfurique en une seule opération. On peut, au lieu d'une seule grande cornue, en accoupler deux, traitant chacune 750 kilos de nitrate de soude.

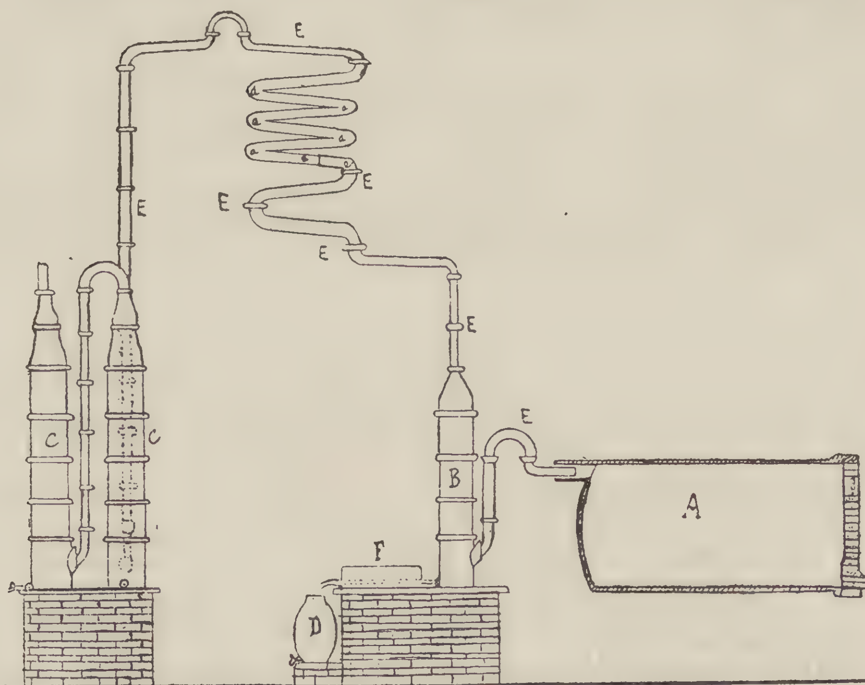
La cornue pouvant traiter 1 500 kilos de nitrate de soude, a la forme d'un cylindre ayant comme dimensions : longueur 3,60 m., diamètre 1,70 m. L'épaisseur moyenne de la fonte est de 4 à 5 centimètres. Son poids est d'environ 7 000 kilos. Ce cylindre est ouvert à l'une de ses extrémités (voir le schéma d'ensemble de l'appareil), et une fois en place, la fermeture se fait, dans le bas de la cornue, au moyen d'un bloc de fonte portant à sa partie inférieure une ouverture par où se fera l'évacuation du bisulfate, une fois l'opération terminée. Ce bloc de fonte, qui a exactement la forme circulaire de la cuve, a une hauteur de 36 centimètres et une épaisseur pareille. Son poids est de 600 kilos environ.

Le joint entre ce bloc et la cornue se fait au moyen d'un mastic spécial. Celui qui a donné les meilleurs résultats est le mastic de fonte, dont la composition est :

Limaille de fonte	89
Soufre	4
Chlorhydrate d'ammoniaque	7
Total	100

Par dessus le bloc de fonte, la fermeture est complétée par une maçonnerie faite en briques siliceuses, et assemblées avec le mortier, de composition suivante :

Terre réfractaire	50
Sable siliceux	25
Ciment de Portland	25
Total	100



LÉGENDE DE L'APPAREIL SKOGLUND POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE

A. Cornue en fonte où se fait la réaction.
B. Tour de condensation.
C. Tours de récupération.
D. Réservoirs où on recueille l'acide fort.
E. E Conduites en poterie.
F. Petit réfrigérant en plomb.
e. Coude en poterie reliant le condenseur en plomb avec la conduite venant de la 1re tour.
a. a. a. Condenseur en plomb.

Pour éviter toute surprise, au moment de la mise en marche, le montage de cette maçonnerie demande les plus grands soins : briques parfaitement taillées, prenant bien la forme de la cuve, et joints aussi petits que possible, et parfaitement bourrés de mortier. Dans cette maçonnerie est aména-

gée, vers la partie supérieure, une ouverture de 50 centimètres sur 30 centimètres environ, pouvant être fermée par une plaque en poterie, ou mieux une plaque en fonte percée d'un trou dans son milieu. C'est par l'ouverture laissée dans la maçonnerie que se fera la charge en nitrate de soude, et une fois la plaque de fermeture remise en place, par l'orifice qui y est aménagé, on fera la charge en acide sulfurique.

2° *Tours de réaction.* — La tour est en poterie de 40 à 45 centimètres de diamètre. Elle est composée de 5 anneaux de 60 centimètres de hauteur environ. Le premier anneau inférieur appelé base de tour, porte une tubulure vers le milieu pour l'entrée des gaz et, à la partie inférieure, une autre tubulure plus petite pour la sortie de l'acide condensé.

Sur cette base de tour, est placée une plaque en poterie perforée qui supportera le garnissage intérieur, puis trois anneaux cylindriques s'emboîtant les uns dans les autres ; le quatrième anneau a une forme légèrement tronconique permettant de faire le raccordement avec des tuyaux en poterie d'un diamètre de 18 centimètres environ. Les trois anneaux de la tour sont remplis de quartz en morceaux ou de toute autre matière inattaquable. Les joints des divers anneaux et tuyaux se font comme d'ordinaire, avec un mastic à base de silicate de soude et de sulfate de baryte.

3° *Système de condensation.* — Sur cette première tour est raccordé le système de condensation. Il est composé de deux parties : la première est en poterie et la deuxième est constituée par un tuyau de plomb de 10 centimètres de diamètre intérieur et 1 centimètre d'épaisseur ; il est plusieurs fois coudé dans le même plan vertical, et chaque longueur est légèrement inclinée, de façon à faciliter l'écoulement de l'acide.

L'extrémité supérieure est raccordée par des tuyaux en poterie avec les deux tours de queue. Le poids du serpentin en plomb est de 500 kilos environ. Sa construction nécessite une certaine habileté de la part de l'ouvrier.

4° *Tours de queue.* — Les deux tours de queue sont semblables à la première comme forme et comme garnissage intérieur. Elles sont simplement un peu plus hautes (deux anneaux de plus).

Marche de l'appareil

Les vapeurs d'acide nitrique produites dans la cuve sortent par la tubulure et se rendent dans la première tour, et de là, montent dans le serpentin. Ici, on ne se contente plus du refroidissement produit par l'air extérieur, mais on produit la condensation par un arrosage d'eau que l'on fait tomber sur la partie supérieure du condenseur en plomb, et que l'on a soin de diriger au moyen de rigoles en tôle, de façon que toutes les parties du condenseur soient également arrosées.

L'acide se condense et s'écoule dans la tour ; grâce au courant de vapeurs chaudes qu'il rencontre, toutes les impuretés qu'il renferme (Az^2O^3, Az^2O^4, Cl) sont entraînées. A la sortie de la tour, l'acide passe dans un tuyau en plomb ayant une légère pente vers la tour, de façon à être toujours plein d'acide, et faire ainsi joint hydraulique empêchant les vapeurs de s'échapper par la partie inférieure de la base, et les obligeant à monter dans le condenseur. Ce tuyau est plongé dans une petite caisse en plomb qui reçoit l'eau ayant servi à arroser le condenseur supérieur. Les vapeurs qui n'ont pas été condensées sont arrêtées par les deux tours de queue. Les tours sont arrosées avec de l'acide sulfurique à 66 titrant 94 $^0/_0$ Mh. L'acide sulfurique neuf coule sur la deuxième, et c'est ce même acide, ayant déjà absorbé des vapeurs nitreuses, qui est repassé sur la première. Un faible coulage suffit pour arrêter ces vapeurs.

On recueille par opération au bas de la première tour de queue, environ 200 kilos d'un mélange titrant approximativement 25 $^0/_0$ d'AzO^3H total (Dans ces 25 $^0/_0$ il y a environ 8 à 10 $^0/_0$ sous forme de Az^2O^3).

Le mélange sulfonitrique obtenu est utilisé selon les besoins.

Par exemple un très bon emploi est de le passer au Glover pour usines produisant l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb.

On peut aussi le dénitrifier comme on le fait pour les acides résidus de la préparation de la nitroglycérine.

Conduite d'une opération

Le bouchon de fermeture pour l'évacuation du bisulfate étant en place, on charge dans la cuve 1 450 kilos de nitrate de soude tel qu'il sort du magasin, c'est-à-dire avec environ 2 $^0/_0$ d'húmidité (premier avantage de ce procédé sur les autres, où l'on doit employer un nitrate ayant été desséché sur un séchoir disposé à cet effet sur la cornue). La couche de nitrate doit être aussi régulière que possible sur toute la longueur de la cuve. Une fois le nitrate dans la cuve, et la porte scellée au ciment, on fait couler la charge d'acide sulfurique correspondante. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide titrant 95,5 à 96 $^0/_0$. Pour la bonne marche de l'appareil, il faut une quantité d'acide sulfurique un peu supérieure à celle employée dans les autres systèmes. On emploie pour 1 450 kilos de nitrate de soude, 1 535 kilos d'acide sulfurique à 95,5 ou 96 $^0/_0$; puis on ajoute la totalité de l'acide faible provenant de l'opération précédente, soit 250 kilos d'acide nitrique à 44° Bé environ. Le nitrate non desséché et l'acide nitrique rechargé expliquent pourquoi il faut employer un poids plus fort d'acide sulfurique à une teneur en monohydrate un peu plus élevée.

La charge étant complète, on met le feu sous la cuve. La distillation ne tarde pas à se produire. La cuve étant froide, la réaction commence généralement au bout de une heure et demie à deux heures ; on s'en aperçoit par les composés colorés qui commencent d'abord par se dégager.

A ce moment, on doit ralentir le feu sous la cuve et le maintenir très petit et, surtout ce qui est important, le tenir uniformément réparti sur toute la surface de la grille. On fait alors couler l'eau sur

le condenseur en plomb et l'acide sulfurique sur les tours de queue, et il faudra veiller à avoir un arrosage continuel pendant toute la durée de l'opération.

L'acide qui commence à s'écouler au bas de la 1re tour marque environ 40-45° Bé, c'est l'acide contenu dans la base de la 1re tour, et correspondant à la fin de l'opération précédente.

Le degré monte rapidement et, lorsqu'on a recueilli environ 50 kilos d'acide, il marque déjà 47° Bé. On sépare ces 50 kilos de ce qui va passer maintenant, le degré continue à monter graduellement pour arriver à marquer 48°8 à 49° Bé, puis il redescend, il arrive de nouveau à marquer 47°. On recueille à part ce qui passe à partir de ce moment et on le mélange avec la petite quantité qui a passé au début.

L'acide recueilli entre 47-49° et 49-47° constitue ce qu'on appelle « l'Acide fort ». Il marque environ 48°3 Bé, et titre de 94 à 95 % avec moins de 0,10 % de Az^2O^3. Il a une couleur légèrement verdâtre, et ne laisse dégager aucune vapeur rouge (Az^2O^4).

L'acide d'un degré inférieur à 48 est appelé « Acide faible ».

Par des prises fréquentes d'échantillons, on suit la baisse du degré de l'acide, et, lorsqu'il marque 47°, au moyen d'une pipe, on évite le mélange de l'acide faible avec l'acide fort qui a été recueilli dans le réservoir.

La fin de l'opération est annoncée par la baisse rapide du degré de l'acide ; lorsqu'il marque 36° Bé, il en passe si peu que l'on peut considérer la distillation comme terminée (de 38 à 36° Bé, il passe 15 kilos environ). Il ne reste plus qu'à évacuer le bisulfate, et 3 heures après, on peut déjà recommencer une nouvelle distillation.

Il y a intérêt à ne pas pousser la distillation au delà de 35° Bé, parce que la quantité d'acide recueillie est si petite qu'il y a avantage à consentir volontairement à sa perte pour plusieurs raisons, dont la principale est l'attaque rapide du condenseur en plomb par l'acide nitrique de faible degré.

La durée d'une opération, comptée à partir du moment où l'on allume le feu sous la cuve, est de 19 à 20 heures, dont 14 à 15 pour la distillation de l'acide fort, et 4 à 6 pour l'acide faible. On est donc en mesure, avec cet appareil, de faire une opération par jour.

Avec la charge indiquée, on recueille en moyenne :

1 000 kilos d'acide fort à 94-95 % mh. et moins de 0,10 % Az^2O^3 ;
250 kilos d'acide faible ;
200 kilos de mélange sulfonitrique.

On pourrait croire que le serpentin en plomb devrait être assez rapidement hors de service, étant donné que les vapeurs d'acide nitrique attaquent le plomb très rapidement ; dans un appareil en service depuis plus d'un an, on a pu s'assurer qu'en prenant certaines précautions, le condenseur peut durer très longtemps sans nécessiter de grosses réparations. Il se forme en effet, dans l'intérieur du serpentin, une couche de nitrate de plomb qui joue un peu le rôle de protecteur.

Dans l'appareil cité, il existe un condenseur ayant déjà fait cent opérations sans nécessiter d'autres réparations que le remplacement d'une longueur de 40 à 50 centimètres de la partie inférieure du condenseur, en communication directe avec le petit coude en poterie. Cette réparation se fait très rapidement sans difficulté aucune.

Il faut, pour assurer une longue durée au serpentin, veiller surtout à son arrosage avec de l'eau fraîche, car lorsque l'acide faible passe à la distillation, il est condensé avant d'avoir traversé le serpentin dans toute sa longueur ; c'est pourquoi il peut arriver au bout d'un certain nombre d'opérations, qu'on soit obligé d'en changer une partie dans la longueur inférieure.

Avec de la poterie de bonne qualité, une cuve en fonte de bonne coulée et un montage soigné, on peut être assuré d'avoir un appareil qui donnera d'excellents résultats au point de vue de la production de l'acide fort.

On obtient en moyenne comme rendement sur 100 kilos de monohydrate employés :

Acide fort	91,50
Acide faible	0,75
Acide mélangé	4,75
Pertes	3 »
Total	100 »

Dans les autres procédés, sur 100 kilos de monohydrate employés, on n'obtient guère plus de 80 kilos d'acide fort.

En résumé, et comme conclusion, cet appareil présente sur les autres systèmes employés, les principaux avantages suivants :

Peu de place occupée ;
Peu de frais d'installation ;
Peu de frais d'entretien ;
Economie de main-d'œuvre ;
Economie de combustible ;
Emploi de nitrate non desséché ;
Peut traiter une grande quantité de nitrate ;
Une opération se fait dans les 24 heures ;
Pureté de l'acide obtenu ;
Richesse en monohydrate de l'acide obtenu ;
Peu de pertes, très peu de joints dans l'appareil ;
Suppression totale de la production de l'acide faible.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Le mécanisme de la réaction de la teinture de gaïac

Par **M. Neumann Wender**

(*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, VII, p. 534.)

La teinture de gaïac est un des réactifs les plus connus et les plus souvent employés. Ses propriétés spéciales ont été l'objet de nombre de travaux dont le but était d'expliquer soit la coloration bleue qu'elle prend, soit le mécanisme de la réaction. Mais le seul fait que la teinture de gaïac renferme plusieurs produits et des corps dont les propriétés sont mal étudiées suffit à expliquer qu'on manque encore d'une explication définitive de la marche de la réaction, malgré l'emploi qu'on en fait depuis plusieurs années dans l'analyse pratique.

Il est arrivé fréquemment que des chimistes différents, en opérant dans des conditions identiques, ont obtenu des résultats divergents. On attribuait ce fait, tantôt à la composition de la résine commerciale, tantôt au dissolvant. L'exemple le plus connu c'est la différenciation du lait cru et bouilli par la teinture de gaïac, suivant le procédé indiqué par Arnold (*Zeits. f. anal. Ch.* XXI, 285). Tandis que certains auteurs confirment les travaux de ce savant, d'autres les jugent absolument erronés.

Il y a quelque temps (*O. Chem. Zeit.*, **1903**, 1), j'ai étudié de près la cause des divergences qu'on observe quand on utilise la teinture de gaïac pour différencier le lait cru du lait bouilli et je suis arrivé au résultat suivant : lorsqu'elles ont été exposées quelque temps à l'air et à la lumière, qu'elles aient été préparées à partir du bois ou à partir de la résine de gaïac, toutes les teintures se colorent en bleu en présence de lait cru et sans aucune addition d'eau oxygénée.

J'ai attribué ce fait à ce que les teintures de gaïac forment par autooxydation à l'air un peroxyde qui peut jouer le rôle d'eau oxygénée.

J'ai pu démontrer en effet qu'il s'agissait bien de la formation d'un peroxyde en rendant inactive par chauffage ou traitement avec un acide dilué une teinture donnant primitivement la réaction bleue en l'absence d'eau oxygénée. En outre, lorsque l'on traite une teinture active par quelques gouttes d'une solution d'un chlorhydrate de tétrabase et qu'on ajoute une solution de diastase, le mélange se colore immédiatement en violet intense. Or, les solutions de diastase ne se colorent en violet en présence d'une tétrabase que lorsque le liquide renferme de l'eau oxygénée ou un peroxyde analogue.

Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.*, t. CIV) a confirmé ultérieurement mes observations Il a montré que la teinture de gaïac agitée au contact de l'air se charge d'à peu près autant d'oxygène actif que l'essence de térébenthine ozonisée. Par évaporation au bain-marie d'une solution active et reprise du résidu par l'alcool, il a pu éliminer l'oxygène actif ; la teinture ainsi préparée ne réagissait pas avec la diastase. Mais on rendait son activité à cette teinture en l'agitant au contact de l'air. Liebermann prouva la présence de cet oxygène actif en ajoutant au liquide un peu d'acide sulfurique dilué puis de l'iodure de potassium ; on obtenait nettement la réaction de l'iode libre, réaction qui n'était pas fournie par la teinture inactive.

On sait que la teinture de gaïac se colore en bleu parce qu'un composant de la résine de gaïac, désigné par Hadelich (*Journ. prakt. Ch.* LXXXVII, 335) sous le nom d'acide gaïaconique, est susceptible de former avec l'oxygène une combinaison d'un beau bleu, l'ozonide de l'acide gaïaconique. L'oxygène nécessaire à cette combinaison doit se trouver sous une forme active, l'oxygène moléculaire étant sans action.

A côté de l'acide gaïaconique, la résine paraît renfermer un autre corps qui forme très facilement avec l'oxygène un peroxyde. Ce produit, dans certaines conditions, se décompose en fournissant de l'oxygène.

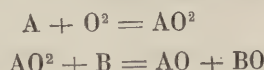
On connaît d'autres peroxydes analogues.

Schönbein avait déjà observé que l'essence de térébenthine de vieille date libère de l'iode d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon. C. Engler et Weissberg (*D. ch. Ges. B.*, **1899**, 3046) ont montré que cette essence active ne renferme ni ozone, ni peroxyde d'hydrogène et admettent plutôt la formation d'un peroxyde par autoxydation. Liebermann (*loc. cit.*) a confirmé expérimentalement cette hypothèse.

Il est parvenu à isoler de l'essence de térébenthine active un corps qui renferme de l'oxygène et le cède facilement aux corps oxydables, soit directement, comme c'est le cas avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon, soit par intervention d'une substance catalytique.

Au moyen de ce composé, on rend facilement active la teinture inactive de gaïac. En mélangeant de la teinture de gaïac inactive à une solution de diastase on n'obtient pas de coloration ; mais si l'on ajoute un peu d'essence de térébenthine active, la coloration bleue se produit. La substance active de l'essence de térébenthine agit donc exactement comme la résine active de gaïac. Quand on laisse longtemps au contact de l'air de la teinture de gaïac, il se produit bien lentement un bleuissement, mais l'intensité en est si faible qu'il échappe le plus souvent à l'observation. Pour accélérer la réaction, il faut ajouter un troisième corps, une substance catalytique.

D'après Ostwald, une substance catalytique est « un corps qui, sans apparaître dans le produit final d'une réaction chimique, en modifie la vitesse ». Les enzymes doivent, à ce point de vue, être considérées comme des substances catalytiques. Sur ces bases, voici comment Liebermann conçoit la réaction de la teinture de gaïac. Suivant que la solution de résine de gaïac est fraîche ou qu'elle est restée au contact de l'air, elle contient moins ou plus d'oxygène actif. Cet oxygène provient vraisemblablement de l'air, peut-être par un processus analogue à celui qu'ont démontré C. Engler et ses élèves pour diverses combinaisons organiques et pour l'essence de térébenthine en particulier, et qui s'effectue suivant le schéma :



$$A + O^2 = AO^2$$

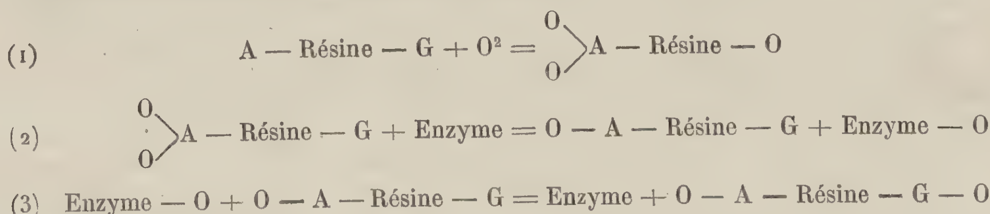
$$AO^2 + B = AO + BO$$

A est l'auto oxydant, dans notre cas la résine de gaïac, et B le « récepteur », composé oxydable, dans notre cas l'acide gaïaconique.

On voit donc qu'il faut considérer comme autooxydateur un composant, dont la nature est inconnue de la résine de gaïac, composant qui pourrait être identique au corps oxydable de l'essence de térébenthine.

Le peroxyde formé par autoxydation de ce composé inconnu est décomposé catalytiquement par les enzymes, l'oxygène qu'il contient est libéré sous forme active et oxyde en ozonide bleue, l'acide gaïaconique.

Liebermann représente ce processus par le schéma :



(1) A — Résine — G + O² = O/O >A — Résine — O

(2) O/O >A — Résine — G + Enzyme = O — A — Résine — G + Enzyme — O

(3) Enzyme — O + O — A — Résine — G = Enzyme + O — A — Résine — G — O

D'après ce schéma la résine renferme deux composants qui prennent part à la réaction : l'autooxydant A et l'acide gaïaconique G qui est bleui par l'oxygène,

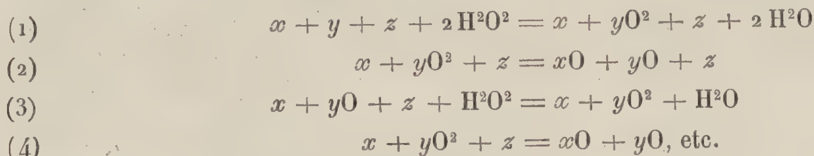
Liebermann désigne à tort son agent catalytique sous le nom d'enzyme. Il a employé, pour ses expériences, soit de l'extrait de malt, soit une solution de diastase.

Comme je l'ai montré (*O. Chem. Zeit.*, **1903**, n° 19), la diastase obtenue à partir du malt n'est pas un produit simple ; elle est constituée par diverses enzymes qui agissent différemment les unes des autres. A côté des diastases propres à action hydraulique, on trouve : une enzyme décomposant l'eau oxygénée et une peroxydase qui peut faire passer l'oxygène des peroxydes aux corps oxydables.

En traitant convenablement la diastase par l'alcool et en opérant à la température voulue, on peut détruire les peroxydases en laissant subsister les enzymes à action catalytique. Une diastase ainsi traitée peut bien décomposer l'eau oxygénée, mais ne bleuit pas la teinture de gaïac.

Senter (*Zeits. ph., Ch.* XLIV, n° 3) a fait la même remarque en ce qui concerne l'enzyme à action catalytique qu'on trouve dans le sang, « l'hémase ». Il a constaté que la propriété que présente le sang de décomposer l'eau oxygénée n'est pas en relation avec sa propriété de bleuir la teinture de gaïac. Il parle de la possibilité qu'il y a que cette dernière propriété soit celle d'une enzyme particulière renfermée dans le sang. Liebermann signale aussi d'autres extraits qui décomposent l'eau oxygénée sans bleuir la teinture de gaïac. Il arrive à cette conclusion « qu'il n'y a pas de relation nécessaire entre l'action catalytique sur l'eau oxygénée et le bleuissement de la teinture de gaïac, mais que ce sont là des propriétés d'enzymes différentes ». Il me semble donc qu'il y a lieu de développer le schéma de Liebermann pour qu'il ne conduise pas à l'idée fausse que la seule action catalytique des enzymes permet d'expliquer la réaction de la teinture de gaïac. Pour que cette réaction s'opère, il faut : 1° de l'acide gaïaconique ; 2° une peroxydase ; 3° une enzyme catalytique ; 4° un peroxyde.

On peut donc adopter le schéma suivant :



(1) $$x + y + z + 2\,H^2O^2 = x + yO^2 + z + 2\,H^2O$$

(2) $$x + yO^2 + z = xO + yO + z$$

(3) $$x + yO + z + H^2O^2 = x + yO^2 + H^2O$$

(4) $$x + yO^2 + z = xO + yO, \text{ etc.}$$

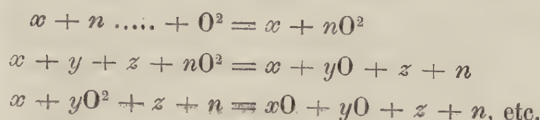
dans lequel :

x est la substance oxydable (acide gaïaconique).
xO l'ozonide bleu.
y la peroxydase.
z la catalase.

Il ne suffit donc pas d'une enzyme catalytique décomposant l'eau oxygénée, il faut encore un com-

posé facilement oxydable qui fournisse le peroxyde hypothétique yO^2. Au cours de la réaction il y a action double de l'enzyme catalytique : elle décompose l'eau oxygénée dont l'oxygène se porte sur l'acide gaïaconique.

Pour le cas de la résine autooxydante de gaïac qui donne la coloration bleue en l'absence d'eau oxygénée, il faudrait admettre le schéma :



$$x + n \ldots\ldots + O^2 = x + nO^2$$

$$x + y + z + nO^2 = x + yO + z + n$$

$$x + yO^2 + z + n = xO + yO + z + n, \text{ etc.}$$

Dans cette réaction la substance résineuse autoxydée (nO^2) joue le rôle d'eau oxygénée. Dans ce cas aussi la peroxydase (y) doit agir, car sans elle la coloration bleue ne se produirait pas.

Du reste on a observé dans d'autres réactions enzymiques l'intervention d'un troisième corps. C'est ainsi, par exemple, que Claude Bernard a découvert dans le suc pancréatique la lipase, la seule enzyme connue exerçant une action saponifiante sur les graisses animales. Mais outre cette lipase on trouve dans le sang la sérolipase qui, dans le sang, peut saponifier les graisses alors que, d'après les travaux de Arthus, Morel et Bayon, elle n'attaque pas les graisses naturelles. Pottevin (*C. R.*, **1903**, 767) a expliqué cette action différente des deux lipases en prouvant que c'est en l'absence d'un corps fonctionnant intermédiairement entre l'enzyme et la graisse que la sérolipase devient inactive ; ce corps est le sérum du sang.

Enfin il y a lieu de signaler que divers sucs animaux et végétaux bleuissent immédiatement la teinture de gaïac non active (*Chem. Zeit.*, **1902**, 102).

On a admis que ces réactions sont dues à l'influence d'enzymes spéciales qu'on a nommées « aérooxydases » ou « oxydases ». On attribue à ces enzymes la propriété de rendre actif l'oxygène de l'air et de le transporter directement sur les corps oxydables.

D'après les recherches récentes de Bach et Chodat (*D. Chem. Ges. B.*, **1903**, 606) on ne peut considérer que ce sont des produits simples. Il faut admettre, au contraire, que les oxydases sont constituées par une peroxydase et un corps spécial qui ne fonctionne que comme transporteur d'oxygène en se transformant en peroxyde sous l'action de l'oxygène moléculaire. C'est ce corps, l'oxygénase, qui jouerait le rôle d'intermédiaire.

L'état actuel de nos connaissances sur le mécanisme de la réaction de la teinture de gaïac peut donc se résumer comme il suit :

1° La réaction de la teinture de gaïac est due au fait que l'acide gaïaconique se transforme en une combinaison bleue (ozonide) sous l'action de l'oxygène actif.

2° La transformation de l'oxygène moléculaire en oxygène actif est due à la décomposition d'un peroxyde : *eau oxygénée ou peroxyde organique*.

3° Le peroxyde organique est formé soit par autooxydation d'un composant de la résine, soit par absorption d'oxygène par une peroxydase ou une oxygénase.

4° La décomposition du peroxyde s'effectue sous l'action d'une enzyme catalytique.

Détermination du titre des liqueurs employées pour l'analyse volumétrique.

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1520.)

Dans un travail antérieur [1], j'ai déjà eu l'occasion de m'occuper de l'oxalate de sodium préconisé par S. P. L. Sörensen pour l'établissement des liqueurs titrées. Il est certain que l'on doit être très reconnaissant à Sörensen de ses travaux sur cette importante question [2]. Le sel préparé suivant ses indications, précipité par l'alcool et séché à 240°, tel qu'il est vendu par Kahlbaum, est en effet parfaitement pur et anhydre et pratiquement à peine hygroscopique [3]. Il est d'ailleurs facile de s'en assurer par soi-même à l'aide des réactions indiquées par Sörensen [4] et l'on n'est pas obligé de s'en rapporter aux garanties de pureté données par le fabricant, bien que ces garanties soient parfaitement suffisantes pour un grand nombre de chimistes.

L'oxalate de sodium présente le grand avantage de pouvoir servir aussi bien pour l'établissement des liqueurs alcalimétriques que des liqueurs oxydimétriques. En ce qui concerne ces dernières, j'ai déjà montré [5] que ce sel permet d'établir des liqueurs de permanganate parfaitement exactes ; l'exacti-

(1) *Z. angew. Ch.*, **1904**, nos 7, 8 et 9.
(2) *Z. anal. Ch.*, XXXVI, p. 639 ; XLII, p. 333 et 512.
(3) En réalité, le degré d'hygroscopicité de l'oxalate de sodium n'est pas absolument nul comme le prétend Sörensen.
(4) *Loc cit.*, XLII, p. 512.
(5) *Z. anal. Ch.*, XLIV, p. 156.

tude obtenue peut être estimée à $\frac{1}{2000}$. Je me sers depuis longtemps de ce sel, soit pour mon usage personnel, soit pour le laboratoire d'enseignement dont j'ai la direction et je n'hésite pas à déclarer que, pour cet usage, l'oxalate de sodium de Sörensen est de beaucoup préférable au fer métallique sous quelle forme que ce soit et même à l'acide oxalique et au tétroxalate de potassium. L'emploi de l'oxalate de sodium est plus commode et plus simple que la méthode que j'ai moi-même indiquée autrefois pour la détermination du titre des liqueurs de permanganate ; cette méthode fournit des résultats aussi exacts, mais elle exige beaucoup d'habitude et son emploi est beaucoup plus compliqué. Sous ce rapport, le procédé de Sörensen doit être considéré comme parfaitement établi et indiscutable.

En ce qui concerne l'emploi de l'oxalate de sodium pour l'établissement des liqueurs acides normales, j'ai déjà dit que ce procédé fournissait de bons résultats, à la condition que la transformation de l'oxalate en carbonate de soude soit effectuée avec certaines précautions. La méthode à l'oxalate est préférable à toutes celles que je connais, à l'exception toutefois du procédé prenant le carbonate de soude comme point de départ. La différence avec ce dernier procédé n'est guère que de 0,01 %. Seulement, je recommande de titrer le résidu de la calcination avec la phénolphtaléine et non avec le méthylorange comme l'indique Sörensen. On évite ainsi d'avoir à faire bouillir longuement la liqueur avant le titrage. Cependant, il est à faire remarquer que l'établissement des liqueurs titrées doit s'effectuer autant que possible avec le réactif indicateur que l'on veut employer ultérieurement lorsqu'on s'en sert.

Un récent travail de L. Sörensen et A. C. Andersen (1) sur l'emploi de l'oxalate et du carbonate de sodium pour l'établissement des liqueurs titrées me fournit l'occasion de revenir sur cette question. Ceci est d'autant plus nécessaire que ces auteurs font quelques objections à mon travail déjà cité et qu'il était nécessaire que je vérifie de mon côté l'exactitude de leurs conclusions. Cependant, les résultats que nous avons obtenus chacun de notre côté ne diffèrent pas sensiblement et nous sommes parvenus à la même conclusion : en pratique, l'oxalate de sodium et le carbonate fournissent des résultats également bons pour l'établissement des liqueurs acidimétriques.

Les points qui nous différencient sont les suivants :

1° Est-il nécessaire, comme je l'ai affirmé, de chauffer l'oxalate avec les plus grandes précautions, ou suffit-il d'éviter l'action du soufre contenu dans le gaz d'éclairage ? Pour éviter cette action, est-il indispensable de se servir d'une lampe à alcool ou peut-on y arriver en employant le gaz d'éclairage dans certaines conditions ?

2° Le carbonate de sodium provenant de la calcination doit-il être titré en présence de la phénolphtaléine ou du méthylorange ?

3° Le carbonate de sodium anhydre préparé suivant mes indications est-il parfaitement exempt d'eau, de soude caustique et de sulfate ou la présence de ces impuretés entraine-t-elle une erreur, erreur qui, d'après Sörensen et Andersen eux-mêmes est très petite et pratiquement négligeable.

Je n'entrerai pas dans le détail d'autres divergences d'opinion peu importantes et qui n'entrent pas en ligne de compte pour la question qui nous occupe, de façon à ne pas allonger cet article outre mesure.

I. — Mode de calcination de l'oxalate de sodium.

Comme je l'ai déjà reconnu antérieurement, l'oxalate de sodium préparé par Kahlbaum selon les indications de Sörensen, est parfaitement pur et peut être employé tel quel ; il ne renferme que de faibles traces d'humidité dont on peut le débarrasser par chauffage à l'étuve à 100°. Notre divergence d'opinion ne commence à se manifester qu'en ce qui concerne les précautions à prendre pendant la transformation de l'oxalate en carbonate. Higgins (1) indique que la décomposition de l'oxalate est difficile à réaliser sans perte, tandis que Sörensen et Andersen prétendent que l'on obtient toujours le même résultat, quelle que soit la façon dont on opère la calcination, à la seule condition que l'on se serve d'une lampe à alcool et que l'on exclue l'emploi du gaz d'éclairage. Ils attribuent la petite erreur entachant les résultats que j'ai obtenus avec l'oxalate (0,1 %) à l'emploi du gaz d'éclairage pour la calcination. Ceci est d'ailleurs exact ; je me suis servi d'un bec Bunsen ordinaire mais j'y étais autorisé, car dans son travail de 1905 (page 436) Sörensen dit lui-même : « Comme source de chaleur, on peut se servir d'une petite flamme de gaz d'éclairage ». S'il est vrai qu'il parle aussitôt après d'une lampe à alcool, ce n'est que dans sa nouvelle communication de 1905 qu'il prescrit son emploi à l'exclusion de tout autre mode de chauffage.

Pour résoudre cette question, j'ai entrepris les expériences suivantes avec la collaboration de H. Grossmann. Les titrages et les pesées furent exécutées dans mon laboratoire particulier et pour la plupart sous mes yeux. Dans un grand nombre de cas, les lectures et l'observation du point de virage furent faites par nous deux, les résultats trouvés par l'un n'étant pas communiqués à l'autre pour ne pas l'influencer. Toutes ces expériences furent faites en suivant ponctuellement les indications de Sörensen, en employant exclusivement des vases en verres d'Iéna, des burettes soigneusement jaugées et en faisant les lectures à l'aide d'un écran à viseur de Göckel. L'acide employé était de l'acide chlorhydrique cinquième normal ; pour rendre le virage aussi sensible qu'avec l'acide décinormal, on employait un poids double de substance, ce qui est déjà un avantage.

La température de la liqueur titrée employée a toujours été mesurée et son volume a été rapporté à 15° au moyen des tables connues. D'ailleurs, les chiffres indiqués dans ce travail ont tous subi les corrections relatives aux erreurs propres à la burette et à la température.

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, **1900**, p. 959.

Les solutions d'indicateurs possédaient la concentration suivante : phénolphtaléine, 0,5 gr. dans 50 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes d'alcool ; quantité employée 10 gouttes. Méthyl-orange, 0,05 dans 100 centimètres cubes ; quantité employée 1 goutte (soit 1/100e, du poids de phénolphtaléine.)

Volume d'eau employé pour dissoudre le carbonate de soude à titrer : 100 centimètres cubes dans chaque cas.

Le creuset chargé d'oxalate de sodium et muni de son couvercle était d'abord chauffé un quart d'heure sur une très petite flamme ; on augmentait peu à peu la longueur de celle-ci jusqu'à ce que la substance se mette à fondre. La dissolution de la masse fondue dans l'acide chlorhydrique N/5 en léger excès s'effectuait exactement comme l'indique Sörensen.

Pour tous les titrages faits avec la phénolphtaléine, on se servit, même pour les lavages, d'eau récemment bouillie et refroidie à l'abri de l'air. Les vases vides furent d'abord soumis à l'action d'un courant d'air purifié par passage dans de l'acide sulfurique étendu, de la soude caustique et de la chaux sodée ; ils furent alors remplis avec la liqueur à titrer chaude et le passage du courant d'air purifié fut encore continué pendant toute la durée du refroidissement et du titrage. Toutes ces précautions sont indispensables si l'on veut obtenir des résultats parfaitement exacts avec la phénolphtaléine, mais il est certain qu'elles sont trop compliquées pour entrer dans la pratique courante.

Dans le tableau qui suit, les chiffres de la première colonne indiquent la quantité de substance pesée (oxalate ou carbonate de soude) ; ceux de la seconde, le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour sa neutralisation, déduite de la quantité de soude nécessaire pour ramener la liqueur acide à neutralité. Enfin, la troisième colonne indique le volume d'acide cinquième normal que l'on aurait dû théoriquement employer (1 gramme d'oxalate correspond à 74,57 c. c. d'acide réellement N/5) (1). La quatrième colonne contient les facteurs par lesquels ont doit multiplier les chiffres de la deuxième colonne pour obtenir ceux de la troisième, c'est-à-dire pour transformer le volume d'acide employé en celui de l'acide réellement cinquième normal.

Les calculs furent effectués à l'aide d'une table de logarithmes à cinq décimales. Les logarithmes de la troisième colonne ont été obtenus par addition des logarithmes de la première colonne avec 87256, logarithme de 74,57.

En retranchant le logarithme des chiffres de la deuxième colonne, on obtient directement les chiffres de la quatrième colonne. Ces chiffres diffèrent parfois d'une unité du dernier ordre décimal de ceux que l'on obtient en effectuant les calculs numériquement.

Ces essais furent effectués en suivant ponctuellement les indications de Sörensen en se servant de phénolphtaléine et considérant comme point final la première apparition de la teinte rouge faible.

a) *Chauffage par le gaz d'éclairage, creuset posé sur un triangle*

Oxalate 1	Volume d'acide chlorhydrique employé 2	Volume d'acide chlorhydrique réellement N/5 nécessaire 3	Facteur 4
0,6498	48,28	48,46	1,0036
0,5770	42,88	43,03	1,0035
0,5930	44,02	44,22	1,0046
		Moyenne	1,0039

b) *Chauffage par le gaz d'éclairage, creuset placé au centre d'une plaque d'amiante percée*

Oxalate 1	Volume d'acide chlorhydrique employé 2	Volume d'acide chlorhydrique réellement N/5 nécessaire 3	Facteur 4
0,6268	46,61	46,74	1,0028
0,6063	45,06	45,21	1,0034
		Moyenne	1,0031

c) *Chauffage par l'alcool*

0,5598	41,61	41,74	1,0032
0,4747	35,28	35,40	1,0033
		Moyenne	1,0033

(1) Ce nombre 74,57 est calculé à l'aide des derniers poids atomiques publiés par la commission internationale. Sörensen et moi-même, nous avions calculé précédemment avec 74,55.

La conclusion de ces expériences est la suivante : le chauffage par l'alcool fournit les mêmes résultats que le chauffage par le gaz d'éclairage lorsque le creuset est placé au centre d'une plaque de carton d'amiante percée d'un trou. Cette plaque a pour effet de dévier latéralement les gaz chauds ascendants et de mettre la substance chauffée à l'abri de leur action. C'est un dispositif que j'ai recommandé depuis plusieurs années, toutes les fois que l'action du soufre du gaz d'éclairage est à redouter. Ce n'est sûrement que par hasard que le coefficient de l'acide est un peu plus petit dans la série d'essais faits avec le gaz d'éclairage que dans celle qui a été faite avec l'alcool. D'ailleurs, le petit écart constaté (0,02 $^0/_0$) est inférieur à la limite d'approximation que l'on peut atteindre dans ces recherches.

Le chauffage à la flamme libre du gaz fournit un coefficient d'acide plus élevé en raison de la formation d'une petite quantité de sulfate de sodium. La différence, qui n'est pas négligeable pour des recherches tout à fait exactes, est de 0,06 $^0/_0$ vis-à-vis de l'alcool et 0,08 $^0/_0$ vis-à-vis du chauffage sur la plaque d'amiante. En outre, les résultats isolés obtenus dans ces conditions varient dans de plus larges limites (0,10 $^0/_0$ d'écart entre le maximum et le minimum). L'indication de Sörensen et Andersen suivant laquelle la calcination de l'oxalate doit se faire au moyen d'une flamme d'alcool est donc parfaitement juftifiée. Mais il y a lieu de remarquer que ce moyen n'offre aucun avantage sur celui qui consiste à placer le creuset au milieu d'une plaque d'amiante percée d'un trou de diamètre convenable et à chauffer par le gaz. Le chauffage doit être lent au début de façon à éviter les pertes par projection et il doit être continué jusqu'à ce que la substance fonde.

II. — Choix de l'indicateur.

Dans ma publication de 1904 (1), j'ai déjà fait remarquer que Sörensen compliquait inutilement sa méthode à l'oxalate de sodium en employant la phénolphtaléine à la place du méthylorange comme indicateur. J'ai conseillé l'emploi de ce dernier corps qui permet d'éviter l'ébullition prolongée avec tous ses inconvénients et supprime l'emploi d'une deuxième liqueur titrée.

Sörensen et Andersen répondent à cette remarque en affirmant que la phénolphtaléine surpasse de beaucoup le méthylorange comme indicateur. Pour faire passer le liquide incolore au rose faible, il faut, en présence de la phénolphtaléine, une goutte de soude dixième normale tandis qu'avec le méthylorange, deux gouttes sont nécessaires pour passer du jaune à la teinte de passage, ces indications se rapportant à 100 ou 200 centimètres cubes de liquide.

C'est d'ailleurs pour cela que je recommande de se servir de liqueurs N/5 au lieu de prendre des liqueurs N/10 car, dans le premier cas, il suffit d'une goutte pour produire le virage. Cette circonstance permet d'opérer sur un poids double d'oxalate, ce qui a pour avantage de diminuer les erreurs de pesée et de mesure de volumes.

Il est bien certain que le virage fourni par la phénolphtaléine est plus visible et plus facile à reconnaître que celui qui donne le méthylorange. Mais cet avantage est largement détruit par les difficultés provenant de l'extrême sensibilité de la phénolphtaléine aux acides les plus faibles. Pour le titrage de toutes les bases et pour celle des acides minéraux forts, j'ai toujours indiqué le méthylorange comme de beaucoup préférable, car il économise beaucoup de temps et permet d'opérer très simplement, même en présence de l'acide carbonique.

On sait en effet que les liqueurs neutralisées par un acide en présence de la phénolphtaléine rougissent de nouveau lorsqu'on les fait bouillir, ce qui a pour effet de chasser les dernières traces d'acide carbonique. Cette ébullition peut introduire un grand nombre de causes d'erreur : dissolution de l'alcali du verre, pertes par projection, échauffement du contenu de la burette pendant le titrage. En outre, l'acide carbonique dissous dans l'eau dans la liqueur titrée ou introduit par l'air peut fausser le titrage. La description des expériences de Sörensen et Andersen suffit à montrer toutes les précautions que l'on doit prendre pour se mettre à l'abri de ces multiples causes d'erreur.

Sörensen et Andersen prétendent que le grand avantage de l'insensibilité à l'acide carbonique du méthylorange n'est pas applicable aux recherches très précises et qu'il ne convient de s'en servir que dans l'analyse ordinaire. Ils se basent pour cela sur les travaux de Küster (2) et sur mes propres recherches qui ont montré que le méthylorange indique trop peu d'acide dans les liquides exempts d'acide carbonique tandis qu'il en indique trop dans les liqueurs riches en ce même gaz, par rapport au point *réel* de neutralisation obtenu par l'emploi de la phénolphtaléine. Entre ces deux extrêmes, il existe naturellement une concentration de l'acide carbonique correspondant au point exact de neutralisation, mais en pratique, il est impossible de l'atteindre toujours. Sörensen et son collaborateur ne peuvent pas admettre que l'on puisse arriver à ce résultat autrement que par titrage en liqueur saturée par de l'acide carbonique et comparaison avec la teinte normale proposée par Küster.

A ces objections, je ferai les réponses suivantes. Si l'on ne s'astreint pas à compliquer le travail par l'emploi de liqueurs dixièmes normales et si l'on opère avec des solutions N/5, les difficultés relatives à l'emploi du méthylorange disparaissent d'elles-mêmes. Lorsque l'œil de l'observateur n'est pas très habitué à distinguer les variations de nuance qui accompagnent la neutralisation, il est bon de prendre comme point de comparaison les solutions suivantes conservées dans des fioles bouchées : 1° avec 100 centimètres cubes d'eau bouillie additionnée d'une goutte d'indicateur (0,05 gr. dans 100 centimètres cubes) la coloration obtenue est jaune ; 2° dans la même liqueur dans laquelle on a fait passer un courant lent de gaz carbonique pendant deux minutes, la coloration dite teinte de passage ou teinte normale

(1) *Z. angew. Ch.*, XVII, p. 231.
(2) *Z. anorg. Ch.*, XIII, p. 127.

est brunâtre, orangée en solution plus concentrée ; 3° la même liqueur additionnée d'une petite goutte d'acide chlorhydrique N/5 (0,02 c. c. au plus). La coloration est alors nettement quoique faiblement rose. Lors du titrage réel, sur 150 ou 200 centimètres cubes, on n'emploie qu'une goutte d'acide chlorhydrique N/5 pour passer de la teinte N° 1 au N° 2 et de cette dernière au N° 3. La teinte N° 2 est prise comme point final mais lorsqu'on titre des alcalis, on a soin d'arriver au N° 3 pour s'assurer qu'une goutte de solution N/5 suffit pour obtenir ce résultat et, par suite, que la lecture correspondant à la teinte N° 2 est bien exacte. Inversement, lorsqu'on titre un acide, on a soin d'arriver à la coloration jaune (1).

On doit reconnaître que les résultats obtenus avec différents indicateurs ne sont pas identiques comme Sörensen et Andersen le démontrent de nouveau. Ceci est d'ailleurs en parfaite concordance avec mon observation antérieure qui m'a amené à conclure que les liqueurs titrées établies avec un indicateur donné ne devraient pas être employées avec un indicateur différent. J'ai dit à ce sujet que les résultats étaient *à peu près* les mêmes avec le méthylorange et avec le phénolphtaléine après ébullition pour chasser l'acide carbonique. Mais cet *à peu près* signifie précisément qu'il existe une différence. La nécessité de l'emploi d'un indicateur unique a déjà été indiquée dans ma communication au quatrième congrès de Chimie appliquée tenu à Paris en 1900.

On ne doit pas oublier que les divers indicateurs décèlent des concentrations assez différentes des ions hydrogène et hydroxyle. Ces faits ont été établis par toute une série de travaux parus en 1904 (Z. *für Elecktrochemie* : Friedentkal, p. 113 ; Salesky, p. 204 ; Fels, p. 208 ; Salm, p. 341 ; Scholtz, p. 549). La phénolphtaléine commence à rougir lorsque la proportion d'ions hydrogène est aussi faible que possible. Le méthylorange, au contraire, vire du jaune au rouge lorsqu'il y a eu mise en liberté d'une certaine quantité d'ions hydrogène, les ions hydroxyles étant presque tous combinés. Ces deux points ne peuvent nullement coïncider. Lors des titrages en présence du méthylorange, pour obtenir la teinte de passage ou teinte normale qui correspond à une concentration minima d'ions hydrogène, une certaine quantité d'acide carbonique est nécessaire. Cette quantité se forme tout naturellement lorsqu'on titre des carbonates ou des alcalis par un acide ou inversement car les dissolutions, l'eau employée pour la dilution et l'air renferment toujours assez de gaz carbonique. Ceci n'est d'ailleurs pas le cas pour les solutions de baryte, aussi je n'ai jamais recommandé l'emploi de ces solutions avec le méthylorange. Je ne l'ai indiqué que pour l'essai du fer pur, par comparaison avec l'acide oxalique ou les oxalates. Avec le méthylorange, l'eau de baryte ne compte pour ainsi dire pas, comme liqueur titrée.

D'après tout ce que nous savons sur les indicateurs, il nous est facile de présumer que nous ne pouvons pas obtenir des résultats identiques en titrant d'une part avec la phénolphtaléine jusqu'au rose et de l'autre avec le méthylorange jusqu'à la teinte de passage. La première coloration correspond à une certaine quantité d'ions hydroxyles, la seconde à une certaine concentration d'ions hydrogène. Cette même différence s'observe naturellement lorsqu'on emploie de l'oxalate de sodium. Nous avons vu que le coefficient d'un acide à peu près N/5 a été trouvé de 1,0026 à 1,0031, soit 1,0028 en moyenne *avec la phénolphtaléine. En répétant ces mêmes essais avec le méthylorange, on a trouvé* 1,0008, 1,0010, 1,0012, soit en moyenne 1,0010. La différence qui est de 0,0018 provient de ce que la même base, titrée en présence du méthylorange, exige un peu plus d'acide pour mettre en liberté la quantité d'ions hydrogène nécessaires pour faire passer la teinte jaune à la teinte de passage. Cette différence est nettement trop grande pour pouvoir être négligée. Un acide titré à l'aide de l'oxalate de sodium et de la phénolphtaléine suivant les indications de Sörensen ne peut pas fournir de résultats exacts si on l'emploie ultérieurement avec le méthylorange et inversement. La conclusion qui se dégage de ces faits est la suivante : une liqueur titrée doit être employée avec l'indicateur qui a servi à l'établir.

Nous verrons par la suite que l'on obtient une plus grande concordance entre les indications de la phénolphtaléine et du méthylorange lorsqu'on opère jusqu'à décoloration de la première au lieu de titrer jusqu'à apparition de la teinte rose.

III. — Emploi du carbonate de sodium.

Sörensen et Andersen reconnaissent que la différence existant entre les liqueurs titrées préparées en partant du carbonate de sodium desséché suivant mes indications et de l'oxalate de sodium est très faible et pratiquement négligeable. Dans leurs essais, cette différence n'est en effet que de 0,02 $^0/_0$. Dans les premières expériences que j'ai faites sans avoir la précaution d'éviter l'action des produits de la combustion du gaz d'éclairage sur l'oxalate, cette différence s'élevait à 0,1 $^0/_0$. Mais il est parfaitement exact que les résultats étaient faussés par la formation de sulfate et que l'on peut éviter cette cause d'erreur en opérant soit comme l'indiquent Sörensen et Andersen, soit comme je l'ai décrit plus haut.

Sörensen et Andersen ont trouvé que le carbonate de sodium desséché à 270° suivant mes indications n'était pas pur, mais qu'il renfermait une petite quantité de soude caustique, d'eau et parfois aussi de sulfate. Ces erreurs sont toutes très petites et de sens contraire, si bien que le résultat final n'est que très peu modifié lorsqu'on lui applique les corrections correspondantes. Dans le cas de l'acide examiné par ces auteurs, l'oxalate de sodium donnait le coefficient 0,9904, le carbonate 0,9902 sans

(1) Schucht a recommandé dernièrement d'effectuer les titrages en présence du méthylorange dans un vase en verre bleu (de Hugershoff) ; il doit apparaître soudainement une coloration verte. Il est possible qu'il en soit ainsi pour certaines personnes ou dans certaines conditions mais, mes collaborateurs et moi, nous n'avons jamais remarqué que le virage soit plus net, ni même aussi net, en employant des vases ou des lunettes de différentes nuances bleues qu'en se servant des becherglas en verre blanc.

correction et 0,9905 après les corrections correspondant aux erreurs ci-dessus indiquées. La différence est si faible qu'elle est sans portée pratique, comme le reconnaissent Sörensen et Andersen.

J'ai cependant tenu à m'assurer si le carbonate de sodium desséché suivant mes indications présente les défauts indiqués, si petits qu'ils puissent être. Pour cela, j'ai fait deux séries d'expériences avec du carbonate de sodium chimiquement pur provenant de la fabrique Kahlbaum de Burgrohl. Ce carbonate, que j'emploie depuis plusieurs années, ne renferme pas trace de sulfate, ni de chlorure. Un creuset de platine à moitié rempli de ce sel a été placé au centre d'un bain de sable plat de 15 centimètres de diamètre, chauffé par le gaz d'éclairage. L'élévation de température était contrôlée par un thermomètre ; la température a été maintenue pendant une demi-heure à 270° environ. On avait soin d'agiter fréquemment pour faciliter le départ de l'eau. Le carbonate de sodium sec fut ensuite recueilli dans un flacon à tarer desséché et on en pesa 2 grammes environ pour chaque essai.

Recherche du sulfate. — 2 grammes de carbonate dissous dans 50 centimètres cubes d'eau et additionnés d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum ne donnent aucune trace de précipité, même au bout de 24 heures. Le bain de sable de 15 centimètres de diamètre a donc suffi à éviter l'action du soufre du gaz d'éclairage sur le carbonate de sodium, bien que le creuset soit resté ouvert pendant le chauffage. Il est possible qu'il n'en soit pas ainsi lorsque le gaz employé est de très mauvaise qualité. Si l'analyse le démontre, on devra avoir recours à la lampe à alcool ; mais ce cas est sûrement très rare.

Le deuxième échantillon essayé à fourni le même résultat.

Recherche de l'eau. — 2 grammes de carbonate de sodium ont été fondus dans un tube à essai parfaitement sec, la partie supérieure restant froide. On n'a pas observé la moindre trace d'eau condensée, bien que cette méthode soit capable, d'après Sörensen et Andersen, d'en déceler la plus faible quantité.

Recherche de la soude caustique. — Cette recherche a été également faite suivant le procédé décrit par Sörensen et qui est effectivement le plus exact que je connaisse. Une fiole conique en verre d'Iéna ayant été lavée à l'eau exempte d'acide carbonique, on y a fait passer, pendant 10 minutes, un courant d'air exempt de ce même gaz, puis on y a introduit 100 centimètres cubes d'eau bouillante, 10 gouttes de solution de phénolphtaléine à 0,5 %, 2 grammes de carbonate de sodium et 6 grammes de chlorure de baryum parfaitement neutre. La fiole a été abandonnée au refroidissement dans un courant d'air débarrassé de son gaz carbonique. Après refroidissement, le liquide trouble présentait une teinte rose à peine perceptible que la plus petite goutte d'acide N/5 a fait disparaître. Dans un deuxième essai fait avec du carbonate séché dans une nouvelle opération, la solution était primitivement incolore. Par addition d'une goutte de soude N/5 (0,02 c. c. au plus) on a obtenu une coloration rose très nette et permanente.

Ces expériences démontrent que le carbonate de sodium traité suivant mes indications ne renferme pas de traces sensibles de soude caustique. Dans la contre-épreuve, la quantité de soude ajoutée (0,02 c. c. de soude N/5) est de 0,00016 ce qui correspond à 0,008 % pour les 2 grammes de carbonate ; or, cette minime quantité a suffi pour produire une coloration rose très nette. Avant cette addition, la liqueur qui était incolore ne renfermait donc pour ainsi dire pas de soude caustique. La méthode indiquée par Sörensen et Andersen eux-mêmes et contrôlée par eux, sous le rapport de son exactitude, est donc précisément celle qui m'a fourni un résultat négatif. Higgins (1) prétend avoir toujours trouvé de la soude caustique dans le carbonate qui n'a pas été chauffé jusqu'au rouge ; mais il ne dit pas par quel moyen, si bien que son indication n'a aucune valeur. Les indications de North et Blakey (2) qui prétendent avoir trouvé de la soude caustique dans le bicarbonate chauffé à 120° (!) ne méritent pas plus de créance. Les méthodes employées qu'ils citent sont le mélange de phénolphtaléine et de méthyl-orange, et, en outre, le nitrate d'argent et l'extraction de la soude par l'alcool, méthodes qui font toutes défaut pour la recherche d'aussi petites quantités. D'après ces mêmes auteurs, Gardner doit avoir décelé avec certitude la présence de la soude dans ces conditions, en 1899. Mais il ne m'a pas été possible de retrouver cette indication dans la littérature chimique allemande ou anglaise.

Après la terminaison de ce travail, Sebelien (3) a fait paraître une communication confirmant les résultats obtenus par Sörensen relativement à l'emploi de l'oxalate de sodium et du carbonate pour l'établissement des liqueurs titrées. Sebelien affirme lui aussi que pendant la dessiccation du carbonate de sodium à 270-300° il se forme une quantité très petite mais sensible de soude caustique exigeant au plus 0,4 c. c. d'acide décinormal lorsque le poids de carbonate correspond à 1 000 centimètres cubes de ce même acide. Cette quantité est sûrement sans conséquence pratique, mais je ne puis cependant confirmer la démonstration de ces différents auteurs. Après l'apparition du travail de Sebelien, j'ai fait l'expérience une troisième fois ; 10 grammes de carbonate de soude ont été séchés à 270-300° dans un creuset de platine, puis mis à refroidir dans un flacon fermé sous la cloche de l'exsiccateur. Immédiatement après, l'essai à la phénolphtaléine a été effectué en présence de H. Grossmann et E. Berl, en prenant toutes les précautions nécessaires pour que ni l'eau, ni l'air, n'introduisent de gaz carbonique. Deux essais de 2 grammes de ce carbonate de sodium ont été additionnés d'un fort excès de chlorure de baryum et de phénolphtaléine, comme l'indique Sörensen. Dans les deux cas, le liquide était rouge au début mais une petite goutte (pas tout à fait 0 02 c. c.) d'acide chlorhydrique N/5 a suffi pour le rendre incolore et une goutte de N/5 a fait reparaître la couleur rouge. Si l'on suppose que la moitié des deux centièmes de centimètre cube employés ait servi à saturer la soude, ce qui est sûrement exagéré, on trouve que les 2 grammes de carbonate renfermaient au maximum $0{,}01 \times 0{,}008 = 0{,}00008$ de NaOH, soit de 0,004 %, proportion absolument négligeable.

(1) *Journ. soc. chem. Ind.*, **1900**, p. 958.
(2) *J. soc. chem. Ind.* **1905**, p. 396.
(3) *Chem. Ztg.*, **1905**, p. 638.

Sebelien croit avoir démontré la présence de la soude caustique dans le carbonate desséché à 270° en faisant remarquer que sa dissolution précipitée par le nitrate d'argent fournit un précipité gris jaunâtre, au lieu de donner un précipité d'un blanc pur. Effectivement, je dois confirmer ce fait ; mais cette réaction n'est pas particulière au carbonate desséché à 300°. Le carbonate de sodium chimiquement pur de Kahlbaum la fournit également, bien qu'il soit parfaitement neutre. L'essai qualitatif n'est donc nullement probant et l'explication de son résultat est facile à faire. On sait que lorsque le carbonate Na^2CO^3 est dissous dans l'eau, il se dissocie partiellement en bicarbonate $NaHCO^3$ et soude caustique NaOH. Ce fait explique la réaction alcaline du carbonate vis à-vis du tournesol. Il est facile de voir que lors de l'addition d'azotate d'argent, la soude formée en raison de l'hydrolyse du carbonate fournit une quantité correspondante d'hydroxyle d'argent AgOH qui, en raison de son insolubilité, ne peut réagir avec le bicarbonate existant à l'état de traces pour donner du carbonate neutre Na^2CO^3 et du carbonate d'argent Ag^2CO^3. Cette double décomposition ne s'effectue qu'en présence d'un excès un peu plus grand de bicarbonate. Par suite, le carbonate de sodium pur doit donner un précipité gris avec l'azotate d'argent, ce qui explique les irrégularités que j'ai obtenues lors du contrôle de la méthode d'analyse du bicarbonate de Sundström (1). Quoi qu'il en soit, l'essai quantitatif au chlorure de baryum et à la phénolphtaléine qui a été l'objet d'une étude approfondie de la part de Sörensen est beaucoup plus probant que l'essai qualitatif à l'azotate d'argent.

Sebelien prétend que l'un des avantages de l'oxalate de sodium, c'est qu'il n'est pas hygroscopique comme le carbonate. Il en résulte que, d'après lui, l'oxalate peut être employé à tout instant sans précaution spéciale, tandis que le carbonate doit être préalablement desséché pendant 1/2 heure à 270°. Je dois d'abord faire remarquer qu'alors même qu'il en serait ainsi il n'en résulterait pas une complication aussi grande qu'on pourrait le penser. On ne fait pas une liqueur titrée tous les jours mais seulement à de grands intervalles de plusieurs mois. D'ailleurs, les essais qui suivent montrent que ce reproche n'est pas fondé.

1. *Carbonate de sodium.*

Le carbonate employé est celui qui a servi à la recherche de la soude caustique, de l'eau et de l'acide sulfurique. Ce carbonate fraîchement desséché à 270-300° a servi à titrer un acide chlorhydrique 1/5 N pour lequel il a fourni le facteur 1,0008. Un échantillon de 5 grammes placé dans un flacon à tarer fermant bien a été conservé dans un exsiccateur et l'on a fait journellement une pesée de contrôle qui a fourni les résultats suivants :

1er jour	17,9856 gr.	8e jour	17,9870 gr.
2e »	17,9859 »	9e »	17,9869 »
3e »	17,9864 »	10e »	17,9868 »
4e »	17,9867 »	11e »	17,9868 »
5e »	17,9867 »	12e »	17,9869 »
6e »	17,9867 »	13e »	17,9870 »
7e »	17,9869 »	14e »	17,9869 »

Le quatorzième jour, le titre apparent de l'acide chlorhydrique était 1,0012 × 1/5 N.

On a donc constaté les premiers jours une faible augmentation de poids mais, après le quatrième jour, le poids est devenu constant. En quatorze jours, le carbonate a augmenté de 1,3 mil. soit 0,025 %. L'augmentation de titre de l'acide correspondant n'a été que de 0,04 %, quantité pratiquement négligeable. Cette détermination est naturellement moins certaine que celle qui est basée sur l'augmentation de poids. Il est certainement préférable d'employer le carbonate le jour même ou le lendemain de sa dessiccation mais, même après une longue conservation avec les précautions d'usage, l'erreur à laquelle il donne lieu est extrêmement faible.

2. *Oxalate de sodium.*

Deux échantillons d'oxalate de sodium préparé par Kahlbaum suivant le procédé de Sörensen et pesant 5 grammes ont été chauffés à l'étuve à 100° entre deux verres de montre pendant 2 heures. La diminution de poids a été la suivante :

Echantillon n° 1	0,0006 gr.
» n° 2	0,0001 »

L'oxalate sec a été placé dans un exsiccateur dont la partie inférieure renfermait quelques gouttes d'eau et il a été abandonné pendant un mois dans cette atmosphère humide. L'augmentation de poids a été la suivante :

N° 1	c,0188 gr.
N° 2	0,0252 »

Il est bien évident que personne ne songe à conserver l'oxalate dans de pareilles conditions, mais cette expérience montre que l'oxalate de sodium n'est pas absolument exempt d'hygroscopicité, comme

(1) *Z. angew. Ch.*, **1897**, p. 169.

on le prétend, et qu'il doit être desséché avant l'usage, au même titre que le carbonate de sodium, si l'on veut être parfaitement certain de la substance employée.

Le carbonate de sodium desséché à 270° au bain de sable est donc exempt de sulfate, d'eau et de soude caustique. C'est donc une substance parfaitement pure et qui n'est inférieure à aucune autre et, en particulier, à l'oxalate de sodium, pour l'établissement des liqueurs titrées.

L'oxalate contenu dans une fiole à tarer et conservé sous l'exsiccateur peut être abandonné pendant plusieurs semaines et employé tout entier. Dans les cas douteux, on s'assurera qu'il est encore anhydre en fondant une portion dans un tube à essai bien sec.

Il restait encore un point à établir, c'est la différence existant entre les résultats obtenus en titrant en présence de la phénolphtaléine ou du méthylorange. Nous avons suffisamment bien établi qu'une différence doit exister, mais il est d'un grand intérêt d'établir quantitativement son importance de façon à ce que l'on puisse en tenir compte lorsqu'une liqueur titrée doit être nécessairement employée avec un réactif indicateur différant de celui qui a servi à l'établir.

Ordinairement, le point final de la réaction est considéré comme atteint lorsque la phénolphtaléine devient faiblement rose ou que le méthylorange prend la teinte de passage. Quelques essais préalables faits dans ces conditions en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter l'action de l'acide carbonique nous ont donné le coefficient 1,0019-1,0020 avec la phénolphtaléine et 1,0006 avec le méthylorange, soit une différence de 0,00135.

Nous avons fait de nouveaux essais avec le carbonate de sodium fraîchement desséché dont l'essai a été rapporté plus haut. Dans le cas de la phénolphtaléine, le point final observé était la disparition de la dernière trace de coloration rose, au lieu de l'apparition de cette teinte. En effet, ce point doit être plus rapproché de celui qui correspond à la teinte de passage. Les résultats obtenus dans ces conditions sont les suivants :

1. Phénolphtaléïne

Na^2CO^3	Centimètres cubes HCl trouvés		Centimètres cubes HCl calculés pour un acide N/5	Coefficient trouvé par titrage au virage	
	Rose	Incolore		Rose	Incolore
0,3681	34,62	34,66	34,69	1,0021	1,0010
0,4112	38,68	38,71	68,69	1,0019	1,0012
			Moyennes . . .	1,0020	1,0011

2. Méthylorange (*Teinte de passage*)

0,5565	52,41	52,45	1,0008
0,7780	73,25	73,33	1,0010
0,3267	30,76	30,79	1,0010
		Moyenne. . .	1,0009

Si l'on compare le facteur moyen fourni par le méthylorange (1,0009) avec le facteur fourni par la phénolphtaléine virant au rose (1,0020), on trouve une différence de 0,0011. Si nous prenons au contraire le facteur que donne la phénolphtaléine décolorée, nous voyons que la différence n'est que de 0,0002, différence très faible et de l'ordre des erreurs expérimentales.

On tire de ceci la conclusion suivante : un acide titré par rapport au carbonate de soude en présence de la phénolphtaléine virée au rose présente un indice de normalité supérieur de 0,1 % à celui que l'on a titré en présence du méthylorange, jusqu'à apparition de la teinte de passage (teinte normale de Küster). Au contraire, si l'on titre jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine, la petite différence existant entre les deux indicateurs devient absolument négligeable.

Mais il n'en est pas moins vrai qu'il est encore préférable d'employer toujours une liqueur titrée en présence de l'indicateur qui a servi à l'établir.

IV. — Emploi du bicarbonate de sodium pour l'établissement des liqueurs titrées.

North et Blakey (1) ont récemment proposé, en vue d'éviter les inconvénients de la présence de la soude caustique dans le carbonate, de remplacer ce sel par le bicarbonate lavé à la trompe jusqu'à disparition de toute trace de chlorure. Le sel est alors séché sur une plaque d'argile poreuse, pulvérisé puis étendu en couche mince et exposé dans une atmosphère d'acide carbonique au-dessus d'une capsule pleine d'eau jusqu'à ce qu'un échantillon ne rougisse plus la phénolphtaléine. Cet essai ne donne de bons résultats que si l'on dissout l'échantillon dans le moins possible d'eau froide ; sans cela, le bicar-

(1) *Journ. soc. chem. Ind.*, **1905**, p. 396.

bonate est hydrolysé et il se forme du carbonate neutre. Le sel est ensuite séché dans un exsiccateur sur l'acide sulfurique ou l'anhydride phosphorique; à l'état sec, il se conserve sans aucune perte d'acide carbonique tandis qu'à l'état humide, il abandonne rapidement ce gaz.

Nous avons préparé une grande quantité (400 grammes) de bicarbonate par ce procédé; il a d'abord été séché pendant 2 jours puis, cette dessiccation étant insuffisante, pendant 2 jours de plus. North et Blakey effectuent le titrage en présence du méthylorange; nous avons employé en outre la phénolphtaléine jusqu'au virage rose et le même acide chlorhydrique à peu près 1/5 N que précédemment.

I. Sel après deux jours de dessication

$NaHCO^3$	HCl trouvé	HCl calculé	Facteur	
0,8940	52,98	53,18	1,0037	Méthylorange
0,7995	47,38	47,56	1,0037	»
0,4481	26,48	26,65	1,0065	Phénolphtaléine

II. Sel après quatre jours de dessication

0,6003	35,72	35,73	1,0037	Méthylorange
0,7623	45,51	45,34	1,0007	»
0,6943	41,22	41,30	1,0019	Phénolphtaléine

Ainsi qu'on le voit, le premier sel fournit des facteurs trop élevés tandis que les facteurs obtenus avec le second concordent suffisamment, pour les deux indicateurs, avec celui que donne le carbonate pur (1,0009). Le bicarbonate ainsi purifié et desséché peut être employé pour la confection des liqueurs titrées. Malheureusement, l'exactitude du résultat repose tout entière sur la dessiccation et il n'est pas possible de s'assurer, par un procédé simple et rapide, de la valeur d'un bicarbonate conservé pendant longtemps. La nécessité de ce contrôle est nettement démontrée par ce qui suit.

Le bicarbonate ainsi préparé et purifié a été conservé pendant six semaines dans trois flacons différents : 1° dans un flacon à tarer placé dans un exsiccateur; 2° dans une fiole semblable portant également un bouchon rodé placé dans une armoire ; 3° dans un flacon muni d'un bon bouchon en liège. Au bout de ce temps, les trois échantillons ont été employés à titrer un nouvel acide qui donnait avec le carbonate sec le facteur 0,9705-0,9704. Les trois échantillons de bicarbonate ont donné les résultats suivants :

	Poids	HCl N/5 calculé	HCl N/5 employé	Facteur
a) Echantillon conservé dans un flacon à tarer placé dans l'exsiccateur . .	0,7184	42,73	44,20	0,9668
	0,6416	38,16	39,47	0,9669
b) Le même flacon à l'air libre . . .	1,2261	72,97	75,44	0,9667
	0,7575	45,06	46,63	0,9662
c) Echantillon conservé dans un flacon bouché au liège.	0,8461	50,33	52,00	0,9678
	0,6972	41,47	42,86	0,9676

Les trois échantillons ont donné des facteurs nettement trop faibles, ce qui indique que le bicarbonate a perdu de l'acide carbonique. Dans un flacon bien bouché, au liège, l'erreur qui en résulte est de 0,25 °/₀ ; dans les flacons bouchés à l'émeri, elle atteint même 0,33 °/₀. Le bicarbonate ne saurait donc convenir pour l'établissement des liqueurs exactement titrées.

VARIA

Le recrutement de l'Enseignement supérieur et la chaire de zoologie du Muséum

Grand émoi en ce moment au Muséum et à l'Académie des Sciences. Voici le nouveau ministre, moins mou que le pitoyable Chaumié — *lugete o Veneres, Cupidinesque*, jeunes filles à marier des membres de l'Enseignement supérieur — qui apparaît comme étant le mauvais génie d'une autre Séparation. Eh! quoi, il vient de charger des gens compétents d'examiner de près les présentations en partie double qu'on lui demande de signer aveuglement. Ainsi le faisait si gentiment le regretté Chaumié (Leygues était moins commode et n'aurait jamais nommé M. Liard vice-recteur de l'Académie de Paris). Jusqu'à présent l'*Alma mater*, pour le recrutement des professeurs de l'Enseignement supérieur, n'était pas seulement une succursale de l'agence Foy de célèbre mémoire, mais elle aurait rendu des points à tous les bureaux de nourrices de la capitale.

A leur naissance les rejetons de ces mariages universitaires étaient déjà désignés aux chaires qu'ils devaient occuper; si c'étaient des filles comme pour ce célèbre académicien botaniste, les gendres pouvaient impunément prétendre aux plus hautes situations. — Dame, comme disait l'un, quand on accepte d'épouser la fille d'un membre de l'Institut, cela mérite bien une compensation. — Le personnage était cynique et nous protestons pour le mot compensation. — Les gendres pourraient encore passer. Mais les rejetons authentiques, si l'on admet que le fils d'un grand savant peut être le frère de lait d'un habitant du Valais, faut-il aussi qu'il prétende toujours à une compensation?

Puisqu'il s'agit du Muséum et que la famille à laquelle nous faisons allusion est aujourd'hui complètement éteinte, on peut raconter le fait suivant qui est un des plus beaux exemples de cynisme universitaire que le Ministre doit connaître afin d'être armé dans la campagne hygiénique qu'il semble vouloir mener.

Il s'agit de la famille Milne-Edwards. L'ancien doyen de la Faculté des sciences dont le nom comme naturaliste restera impérissable, eut un fils que l'on baptisa Alphonse, et dès sa naissance il fut désigné pour être naturaliste, c'est-à-dire cumuler des places. En vertu de l'aphorisme que nous rappelions précédemment, Alphonse avait peu de facilité. Un fait topique le montrera, raconté par un de ses contemporains d'examen. Lorsqu'il passa son 3e de doctorat (l'ancien 3e) à la Faculté de médecine, il fut complètement nul sur les *sciences naturelles* et aurait été refusé s'il ne s'était appelé Milne-Edwards. Il se faisait en même temps recevoir à l'Ecole de pharmacie, car déjà la prévoyance paternelle lui attribuait une chaire de zoologie à cette Ecole en attendant le Muséum. Licence, doctorat ès-sciences, tout cela fut une formalité rapidement remplie. Restait l'agrégation à l'Ecole de pharmacie qui devait être une simple formalité sans accroc, à condition que notre Alphonse n'eut pas de concurrent. A la même époque Léon Marchand, qui fut plus tard professeur de cryptogamie, et vit en bonne santé encore aujourd'hui à Thiais, désireux de se présenter à la même agrégation contre Alphonse, déposa sa thèse de doctorat ès-sciences à la Faculté des sciences, *un an et demi* avant l'ouverture du concours.

On fit durer *un an et demi* l'examen de la thèse, si bien que Léon Marchand n'était pas reçu docteur ès-sciences à l'ouverture et ne put concourir. Alphonse était sauvé, car Léon Marchand, candidat redoutable, sacrifié d'avance, aurait malmené le rejeton universitaire. En 1874, à 26 ans, il était nommé professeur-agrégé à l'Ecole de pharmacie, et en 1875, professeur de zoologie à la dite Ecole après avoir luxé, bien entendu, l'agrégé qui avait l'ancienneté et les titres pour être nommé. C'est une habitude dans cette Ecole. Quant à Léon Marchand, il dut attendre *dix* ans pour concourir et comme plus tard en qualité de médecin-major, il n'abandonna pas en 71 son bataillon de fédérés pendant la Commune, M. Liard, qui a des principes, refusa obstinément de le proposer pour la décoration, même quand il prit sa retraite. Il est probable qu'on ne lui pardonnait pas d'avoir failli se présenter 35 ans auparavant contre Alphonse. La carrière de celui-ci devait être rapidement conforme au vœu paternel. M. H. Milne-Edwards occupait l'une des chaires les plus considérables du Muséum, qu'il avait illustrée et où il avait pu tirer les matériaux de son grand traité de physiologie comparée. Un beau matin M. H. Milne-Edwards démissionnait et en 1876, *un an après* le coup de l'Ecole de pharmacie, la réunion des professeurs du Muséum proposait en 1re ligne pour cette chaire A. Milne-Edwards contre Oustalet et l'Académie des Sciences faisait la même présentation pour lui permettre de *cumuler* les deux places jusqu'à sa mort. Si l'on remarque que par ses connaissances (et ses cours au Muséum et à l'Ecole de phar-

macie l'ont prouvé) Alphonse Milne-Edwards était au plus apte à être professeur dans un collège, on peut juger ce que valent ces présentations en partie double surtout quand des intérêts privés sont en jeu. *Et il y en a toujours d'immédiats ou à échéance prévue.*

C'est le second exemple que nous allons raconter, et qui s'est passé avec la complicité du directeur de l'Enseignement supérieur d'alors, M. Liard, et sur lequel le ministre actuel pourra se renseigner auprès de MM. S. Pichon, Résident général de Tunisie, sénateur, H. Ricard, sénateur de la Côte-d'Or et Vaillant, député de Paris, bien au courant de la question.

Il s'agissait de refaire à l'Ecole de Pharmacie, considérée comme la vache à lait des nourrissons universitaires, le coup d'Alphonse Milne-Edwards qui avait si bien réussi 28 ans auparavant. En *prévision* de la vacance de la chaire de physique qui devait se produire en 1902, et qui était réservée à l'un des rejetons de M. Marcelin Berthelot, voici comment l'on opéra en 1900. La chaire de *toxicologie* étant devenue vacante, les votes se partagèrent ainsi :

Chaire de Toxicologie

Pour M. Leidié, agrégé de toxicologie, nommé le premier à l'agrégation de 1889	Pour M. H. Gautier, agrégé de physique, nommé le dernier à l'agrégation de 1889
Jungfleisch, professeur de chimie organique.	Planchon, directeur, professeur de matière médicale.
Le Roux, professeur de physique.	A. Milne-Edwards, membre de l'Institut, professeur de zoologie.
Prunier, professeur de pharmacie chimique.	Guignard, membre de l'Institut, professeur de botanique.
Bourquelot, professeur de pharmacie galénique.	Moissan, membre de l'Institut, professeur de chimie minérale.
Villiers professeur d'analyse chimique.	Bouchardat, professeur de minéralogie.
Beauregard, professeur de cryptogamie, gravement malade, avait envoyé son vote pour Leidié.	

Les membres présents, au nombre de dix, se partageant en parties égales, le directeur déclara qu'il revendiquait son droit de partager les voix et :

1° On annula la voix de Beauregard, comme n'étant pas en congé régulier ;

2° On présenta en *première* ligne M. H. Gautier, agrégé de *physique* pour la chaire de *toxicologie* ;

3° On présenta *en seconde ligne* M. Ouvrard, agrégé de chimie.

Il aurait semblé de toute justice que l'agrégé de toxicologie qui avait réuni pour la première ligne, la moitié des voix des membres présents, fût présenté en seconde ligne.

Mais il était de la plus haute importance que le Ministre ignorât jusqu'à l'existence de l'agrégé de toxicologie, et c'est pour cela qu'il ne fut même pas proposé en seconde ligne.

Le pauvre Leidié qui se voyait exclu de l'Ecole de pharmacie après 21 ans de services (il avait été auparavant 10 ans chef des travaux) devint taciturne et fut trouvé un matin mort dans son lit avec une fiole de chloroforme à son chevet.

Espérons pour eux que les acteurs, dans ce mode de présentation au ministre, n'avaient pas prévu ce dénouement.

La conséquence de cette manière déplorable dont le recrutement se fait dans l'Enseignement supérieur et dont on pourrait multiplier les exemples, c'est que par période on assiste à des éclipses complètes de la science française. Pourquoi par exemple après Le Verrier fut-on obligé de constater la pénurie des astronomes français ? Ici ce n'était plus du népotisme, mais un autre genre d'égoïsme. Le Verrier ne voulut autour de lui personne qui pût non pas l'égaler, mais marcher sur ses traces. Or, si ceux qui font les nominations dans l'Enseignement supérieur au lieu de s'en rapporter aveuglement à ceux qu'une réputation plus ou moins justifiée a placé au premier rang, si comme le Ministre actuel vient de le faire pour la première fois, ils prenaient eux-mêmes leurs renseignements, ils ne s'exposeraient pas à se voir aujourd'hui rendus responsables de la décadence de l'Enseignement supérieur en France.

N'y a-t-il pas un remède ? Il est immédiat. Le Ministre l'a sous la main. Qu'il décide dès maintenant que le recrutement de l'Enseignement supérieur se fera comme celui de l'Enseignement secondaire sur *titres* dressés par des personnes *responsables* de son administration et non plus sur présentation d'*anonymes*, d'*incompétents* et d'*irresponsables*.

Le recrutement dans l'Enseignement secondaire qui se fait uniquement *sur titres* est tellement parfait que les meilleurs professeurs de l'Enseignement supérieur sont sortis de l'Enseignement secondaire. Faut-il rappeler que Pasteur, Wurtz, Jamin, Troost, Mascart sortaient de l'Ensei-

gnement secondaire ? Or ce n'était pas dans de petits collèges ou lycées de province qu'on était allé les chercher pour les appeler à l'Enseignement supérieur. Si donc la direction de l'Enseignement secondaire avait pu les classer jusqu'à une certaine période de leur carrière, on pouvait aller jusqu'au bout sans attendre la présentation de gens qui n'obéissent qu'à leur haine, leur jalousie, leur marchandage, et qui sont en majorité incompétents. S'il s'agit à la Sorbonne de nommer un professeur de calcul intégral, quelle est donc la compétence de ceux qui enseignent la botanique, la physiologie, la bactériologie, la minéralogie, la chimie minérale, la chimie organique, la physique, etc., et qui formeront une majorité qui *deux fois* de suite a repoussé P. Curie qui n'était pas de leur bord? Et le Ministre irait s'incliner respectueusement devant ces incompétences ! Car ils sont incompétents et sont les premiers à le dire (1). Alors à quoi obéissent-ils quand ils donnent leur voix ? A de rares exceptions près, à leur seul intérêt. C'est l'histoire toujours renouvelée de la casse et du sené.

Quant à la plaisanterie de la présentation double et du Conseil supérieur, plus récemment inventé pour réduire le Ministre à n'être qu'une machine à signature, c'est une amère comédie, puisque ce sont les mêmes gens ayant les mêmes intérêts qui s'y retrouvent, et toujours *anonymes*. Quelle sanction donner à de pareilles présentations ? Au contraire si, comme dans le cas actuel, le Ministre demandait des rapports à des gens compétents et *responsables* vis à-vis de lui, il peut être certain que ceux-ci apporteraient les mêmes soins que dans le classement des professeurs de l'Enseignement secondaire.

Ainsi, dans le cas actuel, pour la chaire de zoologie au Muséum, les professeurs du Muséum ont proposé, *à l'unanimité* :

1re ligne . . . . M. Grandidier
2e ligne . . . . Dr R. Anthony

L'Académie des sciences :

1re ligne . . . . M. Grandidier
2e ligne . . . . M. Troussart (64 ans) 3 tours
3e ligne . . . . Dr R. Anthony

Le Ministre, après une enquête d'après laquelle « la valeur scientifique de celui proposé en première ligne est nulle », malgré les protestations de MM. Perrier et Liard, a nommé le Dr Anthony, et donné une compensation à M. Troussart. Il serait arrivé au même résultat s'il s'était de suite adressé aux personnes compétentes et responsables qui l'ont renseigné, comme il le fera lorsqu'il nommera directement suivant l'usage, sans présentation aucune, les candidats aux chaires *créées*, ainsi que le fit son prédécesseur pour Pierre Curie.

Cet exemple topique montre qu'il faut recruter le personnel de l'Enseignement dit supérieur *sur titres* comme celui de l'Enseignement secondaire ; c'est une réforme urgente à introduire, et l'on n'assistera plus à ce spectacle d'un Baillon, surnommé le Linné français, n'ayant jamais pu devenir professeur au Muséum, alors qu'un Alphonse Milne-Edwards y était entré si jeune et si facilement.

Dr G. Q.

Jubilé W. H. Perkin

Auteur de la Mauvéine, première matière colorante dérivée du goudron de houille.

Une réunion de savants et d'industriels de la Grande-Bretagne, tenue à Londres sous la présidence du lord Maire, a décidé de fêter, en la personne de M. William Henry Perkin, auteur de la mauvéine, le cinquantenaire de la création de l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille.

On se propose de faire une souscription à l'effet :

1° D'offrir au jubilaire son portrait à l'huile, peint par un des meilleurs artistes, portrait qui deviendrait, après sa mort, la propriété de la nation ;

2° De faire exécuter son buste en marbre, qui serait placé dans le local de la Société chimique de Londres ;

3° De constituer « un fonds de recherches Perkin » en vue de provoquer et subventionner des études originales, fonds qui serait administré par la même Société.

Le développement considérable qu'a pris l'industrie des colorants dans les différents pays, à partir du jour où M. W. H. Perkin a produit la mauvéine, la part importante qui en revient dès le début, à nos chimistes et à nos industriels, l'influence féconde qu'ont exercée sur les progrès de la science, ainsi que sur ceux de la teinture et de l'impression, les découvertes qui se sont succédé dans ce domaine depuis cinquante ans, nous ont fait penser qu'il y avait lieu de répondre favorablement à l'invitation que le Comité anglais nous a adressée de vouloir bien lui donner notre concours et de participer à cette manifestation.

La découverte de M. W. H. Perkin marque, en effet, une date dans l'histoire des colorants dérivés du goudron de houille, et il est juste de la commémorer.

Un Comité s'est formé à Paris sous la présidence de M. A. Haller, membre de l'Institut et les souscriptions sont centralisées entre les mains de M. Brochet, secrétaire du Comité, 10, rue Vauquelin, Paris.

(1) Dans certains pays on consulte les professeurs *de la même spécialité* des autres Facultés.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 avril. — M. le Président annonce qu'en raison des fêtes de Pâques, la séance du lundi 16 avril est remise au mardi 17.

— Sur quelques problèmes de Physique mathématique se rattachant à l'équation de M. Fredholm. Note de M. E. Picard.

— Sur un moyen de contrôler un système d'horloges synchronisées électriquement. Note de M. G. Bigourdan.

— Présentation d'un fascicule du « Catalogue photographique du ciel » de l'observatoire de Toulouse, par M. Lœwy.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Une brochure publiée par l'Association internationale des Académies : *Vorbericht für die am* 30 *mai* 1906, *zü Wien beginnende Zusammentretung dei Ausschusses.*

2° Plusieurs brochures de M. O. Lehmann, relatives aux cristaux liquides et accompagnées de 29 photographies exécutées par l'auteur, qui en fait hommage à la bibliothèque de l'Institut.

— Sur les transformations des systèmes d'équations aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. J. Clairin.

— Dichroïsme, biréfringérence et conductibilité de lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique. Note de M. Ch. Maurain.

— Osmose gazeuse à travers une membrane colloïdale. Note de M. Jules Amar.

— Sur les variations des bandes d'absorption d'un cristal dans un champ magnétique. Note de M. Jean Becquerel.

— Sur la production de vides élevés à l'aide de l'air liquide. Note de MM. Georges Claude et René J. Lévy.

— Qualités acoustiques de certaines salles pour la voie parlée. Note de M. Marage.

— Sur les variations de quelques propriétés du quartz. Note de M. Buisson.

La détermination de la densité, de la dilatation, de la réfringérence et de la biréfringence, du pouvoir rotatoire exécutée sur des cubes de quartz de 4c et 5c d'arête, a donné des nombres plus faibles pour le cube de 5c que pour celui de 4c. Il y a donc lieu de ne pas considérer le quartz, même très bien cristallisé, comme un corps pur, à propriétés parfaitement définies, ni même comme un corps homogène.

D'autre part, la nécessité de faire intervenir une grande quantité de matière pour mesurer l'indice avec précision ne permet que d'obtenir un indice moyen le long du parcours du faisceau lumineux, variable avec la direction de celui-ci de sa position dans le quartz. Il y a donc impossibilité de savoir si dans le quartz, la surface d'onde est rigoureusement une sphère pour l'onde ordinaire, et une surface de révolution pour l'onde extraordinaire.

— Sur la radioactivité des sources d'eau potable. Note de M F. Dienert.

Les sources de la Vanne sont aussi radioactives que celles de l'Avre, mais elles le sont beaucoup moins que celles de la Dhuys.

Il y a une grande différence dans la radioactivité des eaux issues d'un même gisement géologique.

Il n'y a aucune relation apparente entre la conductibilité électrique et la radioactivité.

Pour les sources examinées (eaux captées par la ville de Paris), ce sont celles dont le périmètre d'alimentation est très riche en argile qui semblent les plus radioactives.

On n'a pu trouver aucune relation entre la présence de bétoires et la radioactivité des sources.

Dans aucune des eaux étudiées on n'a trouvé de radium.

— Sur les composés pyrophosphoriques. Note de M. Cavalier.

Il résulte de cette note que les pyrophosphates alcooliques, sauf ceux qui sont partiellement décomposés (isopropyle et allyle) et qui donnent des résultats trop forts, ont un poids moléculaire correspondant à la formule $P^2O^7R^4$.

— Sur les iodomercurates de baryum. Note de M. A. Duboin.

Une solution d'iodomercurate de baryum contenant pour cent

Baryum	12,14	12
Mercure	23,32	23,40
Iode	52,05	52,16

qui peut se traduire par la formule BaI^2, 1,33 HgI^2, 7,76 H^2O est un mélange de deux iodures solubles dans l'alcool à 96°. L'auteur signale encore d'autres iodomercurates : l'un obtenu en saturant vers 70° d'oxyde mercure la solution précedente, il répond à la formule



$$BaI^2 5 HgI^2 ; 8 H^2O$$

et d'autres ayant pour formules respectives



$$2 BaI^2, 3 HgI^2, 16 H^2O \quad \text{et} \quad 3 BaI^2, 5 HgI^2, 21 H^2O.$$

— Sur les ferromolybdènes purs. Note de M. Vigouroux.

1° Par union directe du fer et du molybdène, soit à l'état naissant, soit à l'état libre, on forme une série de ferromolybdènes purs, fondus, atteignant des teneurs voisines de 80 %;

2° Ces ferromolybdènes abandonnent quatre corps répondant à des formules de composés définis ;

3° Fe^2Mo doit constituer le composé défini inférieur susceptible de prendre naissance dans les ferromolybdènes de synthèse, attendu que d'un lingot à 12,50 % (renfermant suffisamment de fer pour for-

mer $Fe^{12}Mo$), l'acide chlorhydrique n'a pu dissoudre que du fer, sans trace de molybdène, et son action n'a cessé que lorsque le résidu a eu atteint le titre de 46,20 %.

— Influence de la juxtaposition dans une même molécule de la fonction cétonique et de la fonction acide. Note de M. L. J. Simon

Il résulte de cette note que, dans les composés dérivés de corps contenant à la fois une fonction acide et une fonction cétonique, que ces deux fonctions influent d'une façon remarquable l'une sur l'autre. Ainsi, par exemple, l'acide diuréthane piruvique qui est décomposé par l'eau, ne l'est pas par l'alcool, et ne s'unit pas à l'alcool pour former un éther. En outre, le pyruvate d'éthyle ne se combine pas directement à l'uréthane : celui-ci peut cristalliser, mais il ne s'y unit pas. L'acide diuréthane pyruvique se dissout dans la potasse aqueuse pour donner un sel, mais ce sel ne peut être obtenu par l'action directe de l'uréthane sur le pyruvate de potassium. L'uréthane ne s'unit pas plus au pyruvate de potassium qu'au pyruvate d'éthyle. Le diuréthane pyruvate de potassium présente au sein de l'eau la même stabilité que l'éther.

— Condensation des amides acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse d'amides éthyléniques β-oxyphénolées. Note de MM. Moureu et J. Lazennec.

Les amides acétyléniques se combinent aux phénols en présence du sodium vers 130° à 140°, après quelques heures de chauffe. Le produit de condensation donne par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique à 10 % et à chaud l'acétone et le phénol correspondants.

— Genèse d'un minerai de fer par décomposition de la glauconie. Note de M. L. Cayeux.

— Note préliminaire sur les globoïdes et certaines granulations des graines ressemblant par quelques-unes de leurs propriétés aux corpuscules métachromatiques. Note de MM. J. Beauverie et A. Guilliermond.

— Le Khaya de Madagascar. Note de MM. J. Jumelle et H. Perrier de la Bathie.

On nomme ainsi un grand arbre de 20 à 30 mètres de hauteur, à tronc très droit et cylindrique, dont l'écorce est brunâtre et maculée de gris, que l'on rencontre sur la côte occidentale de l'Afrique où il est représenté par deux espèces : le *Khaya senegalense Juss.* qui est le *cail-cedra* ou *acajou du Sénégal*, et le Kaya anthotheca D. C. qui, dans l'Angola, est le *cababa* des Mohungos. Une troisième espèce appartient à Madagascar où elle est dans l'Ambongo et le Boina ou des « hazomena » ou bois rouges des Sakalavex. Son bois est quelquefois exporté au Havre où il est rapproché de celui de l'aucoumé du Gabon et vendu aux mêmes prix.

L'écorce de cet arbre fournit une gomme en partie soluble et en partie insoluble et gonflable. Elle ne précipite pas le perchlorure de fer.

— Etude des variations de l'azote et de l'acide phosphorique dans les sucs d'une plante grasse. Note de M. G. André.

— Traitement cuivrique des semences. Note de M. E. Bréal.

La stérilisation superficielle des graines par la bouillie cuivrique n'a pas seulement pour effet de prévenir les maladies cryptogamiques qui souvent compromettent les récoltes, mais elle favorise en même temps la levée des semences et assure une meilleure utilisation de leurs réserves d'où un excès de production végétale qui est sensible dès le début de leur développement.

— Sur les chaleurs de combustion et la composition des os du squelette en fonction de l'âge, chez les cobayes. Note de M. J. Tribot.

— Sur le noyau des hématies du sang des oiseaux. Note de MM Piettre et Vila.

— Sur les glaciers pléistocènes dans les vallées d'Andorre et dans les hautes vallées espagnoles environnantes. Note de M. Marcel Chevalier.

— Contribution à la flore tertiaire du Maroc septentrional. Note de M. Ed. Bonnet.

— Observations d'ombres volantes au lever et au coucher du soleil. Note de M. Cl. Rozet.

— Les courbures du géoïde dans le tunnel du Simplon. Note de M. Marcel Brillouin.

— Résultats des sondages aériens dans les régions des Alizés. Note de MM. L. Rotch et L. Teisserenc de Bort.

— M. Edouard Peyrusson envoie une note : *Sur la température du Soleil.* Pourquoi donc n'avoir rien dit de cette note dont les aperçus sont peut-être un peu plus sérieux que ceux que M. Moissan nous a dernièrement donnés ?

Séance du 17 avril. — M. le Président annonce le décès à la date du 27 février, de M. le prof. Langley, correspondant de l'Académie. Il rappelle les travaux qui ont illustré le nom de ce regretté savant, et en particulier ses recherches sur le spectre solaire infra-rouge.

A l'occasion des fêtes du second centenaire de la naissance de *Franklin*, l'Académie décide l'envoi d'une dépêche à l'*American philosophical Society*, pour lui présenter l'expression de sa sympathie et tous ses vœux pour la science américaine.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. Xavier Rocques, intitulé : *Les industries de la conservation des aliments.*

— Evaluation des distances foco-faciales des objectifs microscopiques. Note de M. Malassez.

— Sur les ferro-molybdènes purs : contribution à la recherche de leurs constituants. Note de M. Vigouroux.

L'auteur a préparé un certain nombre de ferro-molybdènes, certains ont été obtenus par union directe, d'autres par aluminothermie.

Le composé Fe^2Mo se retire des ferromolybdènes contenant moins de 46,16 % de molybdène. C'est une substance grise, densité à 0° = 8,90, non magnétique.

Le résidu Fe^3Mo^2 abandonné par deux alliages épuisés à chaud soit par l'acide chlorhydrique à 30 %, soit par le chlorure cuivrique en solution chlorhydrique accuse une densité de 9,16 à 0° C. Il est non magnétique.

Le corps FeMo retiré de culots titrant 54 et 63 % au moyen de l'acide chlorhydrique encore concentré ou par le chlorure cuivrique chaud possède une densité de 9,01 à 0°, il est non magnétique.

L'alliage $FeMo^2$ fourni par les ferromolybdènes titrant 64 et 77 % par traitement par le chlorure cuivrique en solution chlorhydrique concentrée à une densité de 9,41 à 0°.

Enfin le ferromolybdène contenant 77,81 de molybdène qui fournit $FeMo^2$ traité par l'acide chlorhydrique gazeux au rouge perd son fer, et il ne reste que du molybdène contenant encore une quantité négligeable de fer.

— Réaction caractéristique du glyoxylate d'éthyle. Action de l'ammoniaque sur cet éther et ses dérivés. Note de M. L. J. Simon et G. Chavanne.

Le glyoxylate d'éthyle traité par l'ammoniaque aqueuse pure donne d'abord un précipité blanc qui, après avoir passé par une succession de teintes jaune, orange, rouge, etc., devient noir bleu. En même temps, la liqueur prend une teinte rouge foncé. Cette succession de teintes se produit aussi bien à froid qu'à chaud, mais plus lentement. Le carbonate d'ammoniaque agit de même avec dégagement de gaz carbonique. Enfin, on peut employer la méthylamine. Mais, avec les bases aromatiques primaires obtenue comme l'aniline, la paratoluidine, la naphtylamine, les choses ne se passent pas de même. La solution avec 1 centimètre cube ou 2 centimètres cubes d'éther et 200 centimètres cubes d'eau a des propriétés tinctoriales très puissantes.

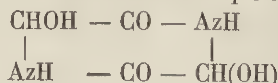
Cette matière colorante paraît devoir prendre naissance d'après la réaction :



$$2\,COH - CO^2C^2H^5 + 3\,AzH^3 = 2\,C^2H^5OH + C^4H^9Az^3O^4$$

Cette réaction semble être absolument particulière au glyoxylate d'éthyle. Car les éthers acétylacétique, tartrique, pyruvique, malonique, etc., ne la donnent pas.

Le groupe chromophore cétonique pourrait être analogue à celui qui produit la murexide en partant de l'alloxane et être le sel ammoniacal d'une combinaison telle que celle-ci :



provenant de la condensation de deux molécules de l'amide glyoxylique.

— Sur les propriétés acides de l'amidon. Note de M. E. Demoussy.

L'amidon offre tous les caractères d'un acide faible comparable à l'acide carbonique, et en cela se rapproche des autres hydrates de carbone. Déjà MM. Ford et Guthrie ont reconnu cette fonction acide au moyen des conductibilités électriques.

— Sur l'état des matières colorantes dans les cristaux colorés artificiellement par M. Gaubert.

— Sur l'origine vésuvienne du brouillard sec observé à Paris dans la matinée du mercredi 11 avril 1906. Note de M. Stanislas Meunier.

L'origine du brouillard du 11 avril est due à une pluie de cendres très fines, rejetées par le Vésuve ainsi que l'a prouvé l'examen comparatif du dépôt formé sur des plaques gélatinées avec un échantillon de cendres rejetées par le Vésuve en 1822.

Séance du 23 avril. — M. le président annonce à l'Académie des sciences la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Pierre Curie, membre de la section de physique. Après avoir brièvement rappelé les travaux du défunt et envoyé à Mme Curie, l'expression de la sympathie et des regrets de l'Académie, il demande à l'Académie de lever la séance en signe de deuil bien qu'il ne soit pas d'usage d'agir ainsi pour le décès d'un confrère après que les obsèques ont eu lieu. Il donne ensuite lecture d'un télégramme de M. Blaserna, Président de l'Académia dei Lincei ; télégramme ainsi conçu : « Veuillez agréer l'expression de notre profonde douleur pour la mort de M. Curie, savant si distingué et si modeste. Veuillez aussi exprimer ces sentiments à Mme Curie, illustre compagne du regretté décédé ».

— Sur l'éruption du Vésuve et en particulier sur les phénomènes explosifs. Note de M. A. Lacroix.

— Sur une méthode susceptible de permettre l'étude de la couronne solaire en dehors des éclipses. Note de MM. G. Millochau et Stefanik.

— Courbes algébriques à torsion constante. Note de M. Eugène Fabry.

— Sur les groupes réductibles de transformations linéaires et homogènes. Note de M. Henri Taber.

— Sur l'équation de Laplace à deux variables. Note de M. Georges Léry.

— Emploi de l'électro-diapason comme générateur des courants alternatifs. Note de M. Devaux-Charbonnel.

— La diffusion des solutions et les poids moléculaires. Note de M. Michel Yégounow.

Il résulte de cette note : 1° Que le rapport du coefficient de la diffusibilité (k), à la vitesse du mouvement (v) (à la distance donnée) est une grandeur constante pour les solutions équimoléculaires de toutes les substances ;

2° Que lorsque la concentration (x) varie en progression géométrique, la vitesse varie en progression arithmétique.

3° Dans les solutions équimoléculaires d'une concentration voulue, les rapports $\frac{y}{m}$, $\frac{y_1}{m_1}$, $\frac{y_2}{m_2}$ doivent être égaux. $y = a^2, m$ étant la constante propre à chaque substance $a =$ la constante propre à chaque substance et à chaque concentration. Enfin le poids moléculaire $M = 10\,p.\,2^6 - \frac{y}{m}$, p étant la teneur centésimale.

— Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium. Note de M. G. Urbain.

Dans cette note qui avait été présentée par M. Curie, à la séance du 17 avril, et qui fut la dernière, l'auteur indique que pour déterminer le poids atomique du terbium, il a dosé l'eau dans le sulfate octohydraté $(SO^4)^3Tb^2,8H^2O$. Il a aussi obtenu, comme moyenne de détermination le nombre 159,22 pour $O = 16$ $H = 1,007$ et $S = 32,06$. Il donne ensuite une liste des très nombreuses raies des spectres d'étincelles du terbium.

— Dosage du cadmium dans un sel volatil ou organique. Note de M. H. Baubigny.

Le sel de cadmium est transformé en sulfure. Celui-ci est détaché du filtre sur lequel on l'a jeté, après lavage, et sans dessiccation préalable à l'aide d'un petit filet d'eau. On le laisse déposer, ce qui a lieu rapidement à cause de sa densité, et les eaux claires seules sont redécantées sur le filtre, où il ne reste, en opérant ainsi, qu'une quantité extrêmement minime du précipité et par suite, qu'une trace négligeable du sel volatil. On peut alors procéder à l'incinération et, après avoir ajouté au résidu le sulfure, transformer le tout en sulfate. Par ce procédé, on évite l'évaporation des eaux de lavage que nécessite la redissolution du sulfure sur le filtre.

Si le sel est à acide organique on traite la solution par un excès notable d'acide sulfurique, si l'acide est insoluble, il se précipite sur le filtre, on le lave à l'eau acidulée ; s'il est soluble, on en revient au cas du sulfate en liqueur acide et on procède de même par transformation en sulfure, etc.

— Sur la maladie des chiens. Note de M. H. Carré.

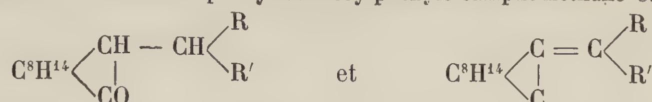
— Sur une molasse à Turritelles et une couche lignitifère à Congéries de la presqu'île d'Azuero (Panama). Note de M. E. Joukowsky.

— Sur les grands phénomènes de charriage en Sicile. Note de MM. Maurice Lugeon et Emile Argand.

M. Mallassezy adresse une note intitulée : Evaluation des grossissements produits par les objectifs microscopiques, à l'aide d'une nouvelle notation ».

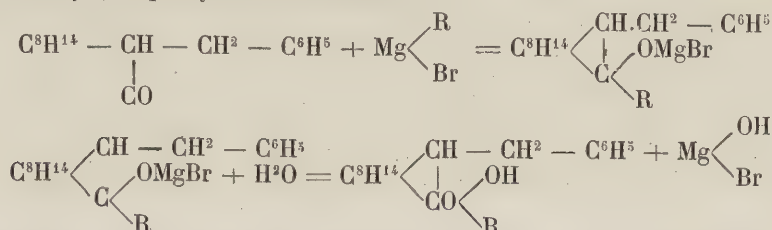
— M. A Berthier adresse une note sur les piles à gaz.

Séance du 30 avril. — Sur les diphényl ou alcoylphényle camphométhane et méthylène

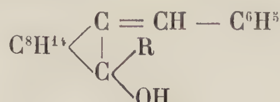


Note de M. Haller et E. Bauer.

La préparation des benzylbornéols secondaires et tertiaires et de leurs produits de déshydratation, les benzylcamphènes, a conduit à toutes celles des dibenzyle, phénylbenzyle et alcoylbenzylbornéols tertiaires Ces dérivés devaient prendre naissance en traitant le benzylcamphre par les composés organomagnésiens du benzyle, du phényle et des radicaux C^nH^{2n+1}.



Toutes les tentatives faites pour réaliser ces synthèses ont échoué. Devant cet insuccès, on a fait réagir les mêmes composés organo-magnésiens sur le benzylidènecamphre dans l'espoir que l'on obtiendrait les composés



qui par réduction auraient donné les dérivés cherchés. Or on a obtenu ainsi des corps dans lesquels le radical phényl était fixé sur le groupe méthylène pour donner des diphénylcamphrométanes.

Le méthylphénylcamphométhane est un corps cristallisé fondant à 70-71°.

L'éthylphénylcamphométane fond à 80°.

Le benzylphénylcamphométhane est un liquide épais distillant à 230° sous 10 millimètres.

Le diphénylcamphométhane s'obtient soit par action directe du bromure de phénylmagnésium sur une solution éthérée de benzylidènecamphre, soit par réduction du diphénylcamphométhylène par l'amalgame de sodium.

Ce dérivé fond à 106°-107°.

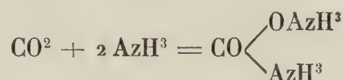
On prépare la diphénylcamphométhylène par l'action de la benzophénone sur le camphre iodé. Il se présente sous forme d'octaèdres jaunes fusibles à 113°,5 ; pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_{(D)} = +287°$. On peut obtenir aussi par déshydratation du diphénylcamphocarbinol.

— Rapports simples des « actions statiques » du muscle avec l'énergie qui les produit, par M. A. Chauveau.

Dans ses recherches antérieures, M. Chauveau est arrivé à cette conclusion que la dépense énergitique consacrée aux travaux physiologique de l'organisme annuel, c'est-à-dire à l'entretien de ses activités diverses se traduit. dans le tissu musculaire par la création d'une force : la force élastique de contraction. Cette conclusion est tirée : 1° de la proportionnalité existant entre l'échauffement des muscles en contraction statique et le poids de la charge soutenue par ce muscle ; 2° de la proportionnalité existant entre l'oxygène absorbé en plus pour parer à la dépense énergitique qu'exige l'exécution du dit travail statique, et le travail statique lui-même. Ces faits ont été démontrés avec assez de précision pour qu'il n'y ait aucune objection à leur sujet. M. Chauveau a expérimenté sur des animaux à sang chaud, mais comment les choses se passeraient-elles chez des animaux à sang froid, chez lesquels

il existe un équilibre de température entre la température du corps et celle du milieu ambiant ? Du reste, M. Chauveau parle du travail exécuté par un muscle soutenant un poids, mais dans ce cas, il n'y a pas à proprement parler un travail mécanique, puisqu'on appelle travail le produit de la force par le chemin parcouru. Or ici le chemin parcouru est nul, donc le travail est nul. Plus loin, M. Chauveau dit que la source d'énergie, mise à la disposition de l'organisme, pour pouvoir à toutes ses activités, se réduit, en dernière analyse, de par les lois sur la thermochimie, à un simple phénomène de combustion. Ce dernier fait est encore à démontrer car prenons, par exemple, l'urée que l'on considère comme provenant de l'oxydation des matières albuminoïdes. Eh bien, rien ne prouve que ce corps soit aussi produit. Sans remonter aux travaux de Schützenberger sur la décomposition des albuminoïdes par hydrolyse, au moyen de la baryte, on peut citer ceux de Drechsel et Krüger qui par action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur la caséine ont obtenu de la lysine, la première base hexonique.

Cette dernière par hydratation au moyen de la baryte donne de l'urée. En outre, on a obtenu par un même procédé l'arginine, que l'on a considéré comme une guanidine de l'acide diamidocolérianique. Kossel, de son côté, a obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur diverses protanines extraites du testicule ou du sperme d'esturgeon, de saumon, de hareng, l'histidine. De la salmine, ou clupum, du sperme de saumon et de hareng, il a obtenu par hydratation au moyen de l'acide sulfurique dilué, des corps semblables aux peptones, les protones, ces dernières par une hydratation prolongée donnent à leur tour de l'arginine, de l'histidine et de la lysine. La sturine du sperme d'esturgeon se comporte de même. De telle sorte que par simple hydratation on arrive des matières albuminoïdes aux bases hexoniques, puis à l'urée. De nombreuses expériences faites sur les animaux et même sur l'homme (Kmerins, Salkowsky, Munk, Walter et Coranda, Hallervorden, Feder et Voit) ont démontré que la production de l'urée dans l'organisme provient de la déshydratation du carbonate d'ammoniaque, telle semble être ainsi l'opinion de M. Garnier de Nancy. On a trouvé du carbonate d'ammoniaque dans l'urine ou le carbonate d'ammoniaque prend naissance, soit par combinaison de l'ammoniaque avec l'acide carbonique.



$$CO^2 + 2\,AzH^3 = CO\left\langle\begin{matrix} OAzH^4 \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$$

M. Duclaux a montré que certains ferments du lait les *Tyrothrix T. tenuis, tenuissimus, filiformis, urocephalury* produisent de l'urée en l'absence de l'oxygène par action sur la caséine. Ce fait est à rapprocher de la formation de la lysine aux dépens de la caséine, lysine qui, par hydratation, donne de l'urée.

Nombreux sont donc les faits qui prouvent que l'urée ne se produit pas toujours aux dépens de phénomènes d'oxydation. Quant à l'acide carbonique il prend naissance dans un certain nombre de cas par simple dédoublement soit par hydratation ou autres. Ainsi donc on ne saurait admettre que tout l'acide carbonique formé provient d'un phénomène d'oxydation ou combustion.

— Sur les variétés doublement infinies de points d'une quadrique de l'espace à quatre dimensions applicables sur un plan. Note de M. C. Guichard.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un ouvrage de M. J. M. Pernster, intitulé : *Météorologische Optik*.

— Contribution à l'étude du spectre infra-rouge. Note de M. Milan Stefanik.

— Sur un théorème de J. Clark. Note de M. Maurice d'Ocagne.

— Sur le résultat de l'étude expérimentale d'un ventilateur centrifuge. Note de MM. H. et Léon Bochet.

— Galvanomètre à cadre mobile pour courants alternatifs. Note de M. Henri Abraham.

— Sur les spectres des alliages. Note de MM. J. de Kowalski et P. B. Huber.

1° En intercalant la self-induction dans le circuit de la décharge on fait disparaître, dans le cas des électrodes en métal pur, un plus grand nombre de lignes du spectre que dans le cas des électrodes en alliage ;

2° Les lignes qui n'ont pas disparu dans le spectre des alliages sont les mêmes pour l'alliage du cuivre zinc que du cuivre-magnésium et appartiennent au cuivre ;

3° Les phénomènes décrits et qui peuvent être déduits des idées de J. J. Thomson, pourraient être cependant expliqués en admettant que la température moyenne dans la décharge oscillante entre électrodes en alliage est supérieure à celle qui existe dans la décharge analogue entre électrodes en cuivre pur. Il faudrait pour cela admettre que la température de vaporisation de l'alliage est supérieure à celle du métal pur.

— Synthèse des acides ββ-diméthyl et ββ-triméthylpiméliques. Note de M. G. Blanc.

L'anhydride ββ-diméthylglutarique est réduit par le sodium et l'alcool absolu en une lactone. Cette dernière est transformée par le pentabromure de phosphore en bromure d'acide β-bromé que l'on transforme en éther δ bromo ββ-diméthylvalérique. Cet éther condensé avec l'éther malonique sodé donne un éther tricarburé que par saponification à l'aide de l'acide chlorhydrique, conduit à l'acide ββ-diméthylpimélique.

Si l'on condense l'éther ββ-diméthyl δ bromovalérique avec le méthylmalonate d'éthyle sodé, on obtient par un procédé analogue au précédent l'acide triméthylpimélique fusible à 55-56°.

— Sur la composition chimique de la glauconie. Note de MM. Léon W. Collet et Gabriel W. Lee.

Il résulte de l'analyse faite sur une glauconie actuelle de parfaite fraîcheur et ne contenant comme impureté qu'un peu de quartz que la glauconie actuelle est un silicate ferrique et non ferreux.

— Sur la grande nappe de recouvrement de la sicile. Note de MM. Lugeon et E. Argand.

— Sur l'existence de phénomènes de charriage antérieurs au stéphanien dans la région de Saint-Etienne. Note de MM. P. Termier et G. Friedel.

— M. Breydel adresse une note sur l'électricité souterraine.

— M. Grenier adresse une note sur le traitement de l'épilepsie essentielle et sur le traitement abortif de la pneumonie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 avril 1906.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la rectification mentionnée ci-après :

Rectification au procès-verbal de la séance du comité de chimie du 7 mars 1906, faite par M. Félix Binder. — Il s'est glissé, à la suite d'un malentendu, une erreur dans la question de l'emploi de la farine comme épaississant pour les enlevages à l'hydrosulfite.

Je n'ai pas mis les propriétés de la farine en parallèle avec celles de la cétopaline, pour améliorer le rongeant. Je n'ai pas dit non plus qu'une couleur à la farine était susceptible de ronger le bordeaux, alors qu'une couleur épaissie différemment ne le ferait pas.

Mon observation se réduit à ceci : J'ai remarqué, il y a un an, qu'en épaississant l'hydrosulfite *N F* à la farine, les enlevages sur *rouge para* devenaient plus purs et se faisaient avec plus de facilité qu'avec les autres épaississants usuels (amidon, adragante, britishgum, etc.) ; j'ai pu, grâce à la farine, réduire la dose d'hydrosulfite *N F* et la diminuer dans certains cas de 30 à 40 % de ce qu'elle était précédemment.

1. *Réserve d'effets de laine blanche.* Plis cachetés Wengraf, n°s 1445 et 1519. — M. L. Bloch lit son rapport sur ces plis cachetés. Conformément à ses conclusions, le comité vote l'impression du rapport au Bulletin et le dépôt des plis aux archives.

2. *Violet moderne et bleu* 1900. *Nouveau mode de fixation.* Plis cachetés. Cam. Favre n°s 1406 et 1442, des 27 juillet 1903 et 15 janvier 1904. — M. O. Alliston, rapporteur de ces plis, propose au comité la publication du pli du 27 juillet 1903 et de son rapport, et le dépôt du pli du 15 janvier 1904 aux archives de la Société.

3 et 4. *Gros bleu enlevage sur rouge turc au moyen du bleu* 1900. — Un procédé d'enlevage du bleu 1900 au tanin avec addition d'acide citrique sur mordant d'alumine à teindre, se trouve dans le pli cacheté de M. Cam. Favre, du 27 juillet 1903, et a fait l'objet d'une mention dans le rapport précédent.

5 et 6. *Gros bleu enlevage sur rouge de paranitraniline* au moyen du bleu 1900 (Durand et Huguenin). Pli cacheté de M. Camille Favre du 15 janvier 1904. — Ce sujet se trouve traité dans le rapport de M. O. Alliston, qui se trouve ci-dessus, au paragraphe 3.

7. *Blanchiment continu des tissus de coton au large.* Concours au prix n° 43. — Il n'est pas possible de juger de la valeur de l'idée de l'auteur sans savoir si la pratique l'a consacrée ; le comité prie la Présidence de bien vouloir ouvrir confidentiellement le pli contenant son adresse, pour permettre au secrétaire de se mettre en correspondance avec lui.

8. *L'Ami des teinturiers* demande l'échange. — Le comité émet un avis favorable et demande à la Société industrielle de faire adresser au rédacteur en chef de ce journal les procès-verbaux du comité de chimie.

9. *Revision du programme des prix.*

Prix 24. — Le secrétaire propose pour le prix n° 24 la rédaction suivante :

« Médaille d'argent pour un jaune franc se fixant sur coton dans les conditions de l'alizarine, donnant avec l'alumine une laque solide au savon et à la lumière et permettant d'obtenir, par mélange avec l'alizarine et la nitroalizarine, une gamme de couleurs vives allant du rouge au jaune en passant par toute la gamme de l'orangé. » — Adopté.

Le prix n° 51 est supprimé ; les autres prix sont maintenus sans changement.

10. A la suite du rapport de MM. Bloch et Schmid sur l'ouvrage de M. Theis, le comité demande à la Société industrielle de décerner à l'auteur une médaille d'argent pour l'ensemble des trois traités qu'il a publiés :

Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. — Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. — Khaki auf Baumwolle und anderen Textilstoffen.

11. *Tableau des matières colorantes artificielles*, 3e supplément. — M. le Dr Lehne a fait hommage à la Société du 3e fascicule de cet important ouvrage, et le comité lui en exprime sa reconnaissance.

ERRATUM

Dans le numéro de mai 1906, p. 399 (renvoi), paraissaient ces lignes : « Quant à ce fait que M. Marcelin Berthelot intervint pour que le prix Osiris fut partagé entre Mme Curie et Branly ; pour vérifier ce que vaut cette nouvelle allégation, rappelons que Branly, *qui avec Lodge*, rendit possible la télégraphie sans fil fut, à la mort de Fernet, chassé par M. Marcelin Berthelot de la place qu'il occupait depuis *vingt-cinq* ans, comme rédacteur anonyme des Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, dont M. Marcelin Berthelot est le Secrétaire perpétuel. »

La première rectification est la suivante : *qui avec Lodge* doit être supprimé. Lodge auquel M. H. Poincaré avait attribué dans une de ses notices, le mérite partagé de l'invention du cohéreur « d'une exquise sensibilité sans laquelle la télégraphie sans fil serait toujours restée une chimère.» (H. Poincaré) a en effet écrit à M. Branly pour lui déclarer que c'était à tort que son nom était associé au sien dans cette découverte dont le mérite revenait au seul savant français. Cette rectification qui parut aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, n'en rend que plus odieuse la conduite de M. Marcelin Berthelot à l'égard de Branly qui fut pendant trente et un ans (1873-1904), (et c'est la seconde rectification) le rédacteur anonyme chassé, à la mort de Fernet, par M. Marcelin Berthelot. S'il existait des Chambres de Prud'hommes pour les savants comme pour les ouvriers, ce n'est pas impunément que M. Marcelin Berthelot pourrait se livrer à ces exécutions que la lâcheté de tous a jusqu'ici supportées. (Voir même numéro, p. 399). (N. D. L. R.).

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1906) du tome XX (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations :
A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
E. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

MARS 1906. — 771e Livraison.

Teinture.

Grande industrie chimique.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Société industrielle de Rouen.

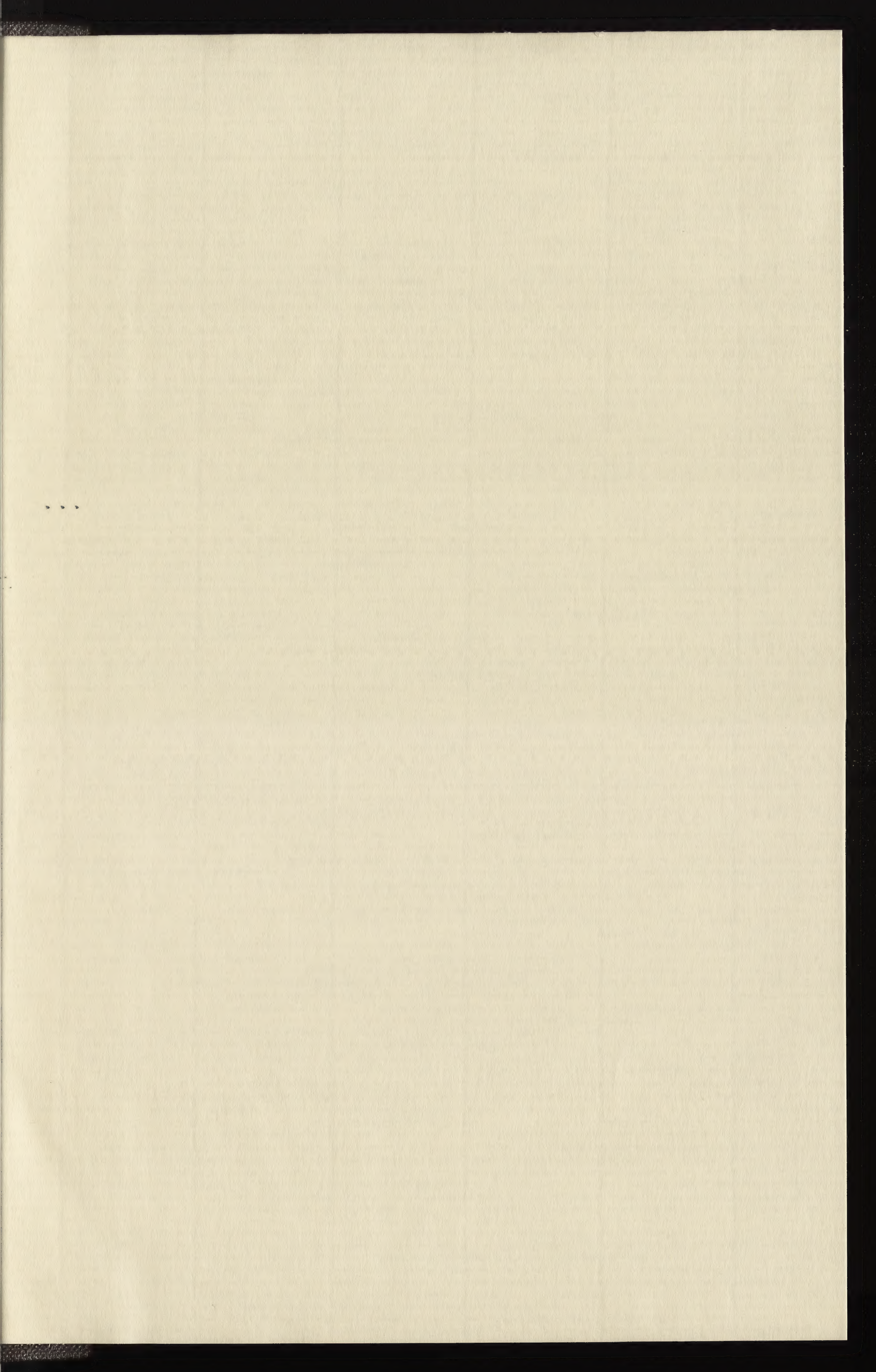
Correspondance.

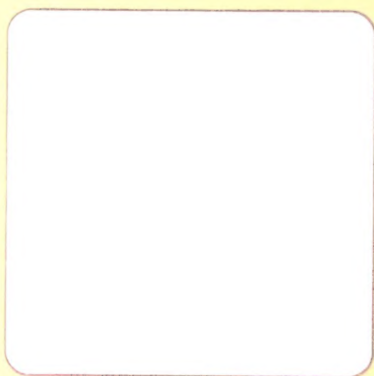
Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

JUIN 1906. — 774e Livraison.






GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9144